INSTITUTUL POLITEHNIC IAŞI
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

*Conf. dr. Olga Vicol* *Şef lucr. dr. Ioan Berdan*
*Şef. lucr. Lucia Bosnea*

# CURS
# DE CHIMIE ANORGANICĂ
## Partea I

Iaşi — 1989

I N S T I T U T U L  P O L I T E H N I C  I A S I
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICA

Conf.dr. OLGA VICOL  Ssf lucr.dr. IOAN BERDAN

Sef lucr. LUCIA BOSNEA

# C U R S
de
# C H I M I E  A N O R G A N I C A

Partea I

Manualul de faţă se adresează studenţilor anilor I şi III de la Facultatea de Tehnologie Chimică, secţia Chimie-Fizică, învăţămînt pedagogic de 3 ani.

Conform programei analitice, cursul tratează în prima parte o serie de aspecte de chimie generală (legile chimiei, structura atomului, structura moleculei, reacţia chimică, etc.) necesare pentru fundamentarea ştiinţifică a proprietăţilor elementelor şi combinaţiilor lor.

Studiul nemetalelor şi metalelor precum şi al combinaţiilor lor - care face obiectul părţilor II şi III ale manualului - urmăreşte corelarea caracteristicilor structurale cu proprietăţile substanţelor anorganice.

Aprofundarea problemelor de chimie anorganică se realizează în cadrul cursului special (partea IV a manualului) ce se predă studenţilor anului III.

La elaborarea materialului au contribuit titularii cursului de chimie anorganică, după cum urmează :

- an III - partea IV, conf. Olga Vicol;
- an I - partea I şi II, şef lucr. Lucia Bosnea;
- an I - partea III, şef lucr. Ioan Berdan.

Autorii vor primi cu recunoştinţă eventualele observaţii în vederea îmbunătăţirii cursului.

Autorii

CUPRINS

Partea I . Partea generală.

1. Noţiuni fundamentale. Legile fundamentale ale chimiei. Mărimi fundamentale.
1.1. Noţiuni introductive ..... 1
1.2. Legile fundamentale ale chimiei ..... 3
1.3. Noţiuni şi mărimi fundamentale în chimie .....11
2. Structura atomului
2.1. Dovezi ale structurii complexe a atomului .....17
2.2. Modele de atomi ..... 22
2.2.1. Modelul static al lui Thomson ..... 22
2.2.2. Modelul planetar al lui Rutherford ..... 22
2.2.3. Modelul atomic al lui Bohr ..... 24
2.2.4. Spectre optice ..... 28
2.2.5. Modelul atomic al lui Sommerfeld ..... 32
2.2.6. Proprietăţi magnetice ale atomilor ..... 34
2.2.7. Spinul electronic ..... 36
2.2.8. Corelaţia între numerele cuantice ..... 36
2.2.9. Raze X ..... 39
2.2.10.Teoria mecanic cuantică asupra structurii atomului ..... 42
2.2.11.Ecuaţia lui Schrödinger ..... 44
2.2.12.Tipuri de orbitali atomici ..... 47
2.2.13.Succesiunea energetică a orbitalilor atomici. Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici.57
2.3. Corelaţia între structura învelişului de electroni şi poziţia elementului în sistemul periodic ..... 59
2.4. Nucleul atomic ..... 62
3. Legături chimice.
3.1. Generalităţi ..... 66
3.2. Factori ce influenţează natura legăturii chimice.. 70
3.3. Legătura ionică ..... 77
3.4. Legătura covalentă ..... 84
3.4.1. Metoda legăturii de valenţă ..... 85

3.4.2. Hibridizarea orbitalilor atomici ..... 88
3.4.3. Molecule cu legături $\pi$ localizate ..... 96
3.4.4. Modelul lui Gillespie asupra geometriei moleculare ..... 98
3.4.5. Determinarea geometriei moleculare din numărul total de electroni de valenţă .....101
3.4.6. Metode orbitalilor moleculari ..... 103
3.4.7. Molecule poliatomice cu legături $\pi$ delocalizate ..... 111
3.4.8. Legătura tricentrică. Molecule deficitare în electroni ..... 113
3.4.9. Caracteristicile legăturii covalente ..... 117
3.5. Legături slabe între molecule .....
3.5.1. Forţe Van der Waals ..... 120
3.5.2. Legătura de hidrogen ..... 122
4. Stările de agregare ale materiei ..... 126
4.1. Starea gazoasă ..... 127
4.2. Starea lichidă ..... 129
4.3. Starea solidă ..... 132
5. Sisteme disperse. Soluţii
5.1. Generalităţi ..... 141
5.2. Dizolvarea ..... 142
5.3. Solubilitatea substanţelor gazoase ..... 143
5.4. Solubilitatea substanţelor lichide ..... 144
5.5. Solubilitatea substanţelor solide ..... 145
5.6. Modul de exprimare al concentraţiei soluţiilor .... 146
5.7. Proprietăţi coligative ale soluţiilor ..... 147
6. Noţiuni de termodinamică chimică .
6.1. Generalităţi ..... 155
6.2. Principiile termodinamicii ..... 157
7. Reacţii chimice.
7.1. Generalităţi ..... 167
7.2. Reacţii fără schimbarea stării de oxidare ..... 168
7.3. Reacţii cu schimbarea stării de oxidare ..... 171

Partea II . Chimia nemetalelor

8. Generalităţi asupra chimiei nemetalelor.
8.1. Scurtă privire asupra clasificării elementelor ..... 181
8.2. Caracterizarea generală a elementelor din blocul p . 185
9. Metode generale de obţinere ale nemetalelor.
9.1. Starea naturală a nemetalelor ..... 195
9.2. Metode fizice de obţinere a nemetalelor ..... 196
9.3. Metode chimice de obţinere a nemetalelor ..... 197
9.3.1. Metoda descompunerii termice ..... 200
9.3.2. Metoda reducerii şi oxidării chimice ..... 201
9.3.3. Metoda reducerii şi oxidării electrochimice . 202
10. Hidrogenul
10.1. Stare naturală ..... 208
10.2. Metode de obţinere ..... 208
10.3. Proprietăţi fizice ..... 210
10.4. Proprietăţi chimice ..... 210
10.5. Domenii de utilizare ..... 211
10.6. Hidruri ..... 212
11. Elementele grupei VII A
11.1. Caractere generale ..... 214
11.2. Stare naturală ..... 217
11.3. Metode de obţinere ..... 218
11.4. Proprietăţile halogenilor ..... 222
11.5. Acţiune fiziologică ..... 223
11.6. Domenii de utilizare ..... 223
11.7. Compuşii halogenilor la starea de oxidare -I ..... 223
11.8. Halogenuri ..... 234
11.9. Domenii de utilizare ale HX şi ale halogenurilor ... 235
11.10. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +I ..... 236
11.11. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +III ..... 239
11.12. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +IV ..... 240
11.13. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +V ..... 241
11.14. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +VI ..... 244
11.15. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +VII ..... 244

12. Elementele grupei VI A.
12.1. Carectere generale ..... 248
12.2. Oxigenul ..... 250
12.2.1. Metode de obţinere.Proprietăţi ..... 251
12.2.2. Ozonul ..... 254
12.2.3. Oxizi ..... 257
12.2.4. Apa ..... 259
12.2.5. Apa oxigenată ..... 266
12.3. Sulful şi compuşii săi ...
12.3.1. Sulful elementar ..... 270
12.3.2. Compuşii sulfului la starea de oxidare - II ..... 274
12.3.3. Compuşii sulfului la starea de oxidare + IV ..... 278
12.3.4. Compuşii sulfului la starea de oxidare + VI ..... 282
12.3.5. Acizii peroxosulfurici ..... 288
12.3.6. Acidul tiosulfuric şi sărurile sale ... 289
12.3.7. Acizii politionici ..... 290

# PARTEA I-a .

## CAP. 1 . NOTIUNI FUNDAMENTALE.LEGILE FUNDAMENTALE ALE CHIMIEI. MARIMI FUNDAMENTALE IN CHIMIE.

### 1.1. Noţiuni introductive .

Chimia este una din cele trei ramuri fundamentale ale ştiinţelor naturii ( fizica , chimia , biologia ) şi studiază speciile omogene de materie , cu compoziţie constantă şi invariabilă care se numesc substanţe . Ea se ocupă cu obţinerea substanţelor , cu studiul compoziţiei , structurii ,proprietăţilor fizice şi chimice precum şi utilizării lor.Principalele ramuri ale chimiei sînt : chimia anorganică , chimia organică , chimia fizică , chimia analitică, chimia tehnologică , chimia biologică, chimia alimentară , radiochimia,etc.

Substanţa , este specia omogenă de materie cu compoziţie chimică constantă şi invariabilă. Apa distilată , zahărul , sulful , cuprul , dioxidul de carbon, dioxidul de sulf sînt substanţe căci totdeauna au aceeaşi compoziţie şi aceleaşi proprietăţi.

Substanţele care prin metode chimice nu pot fi descompuse în alte componente se numesc substanţe simple sau elementare ( sulful , carbonul , fierul ,cuprul) .

Substanţele care rezultă prin combinarea a două sau mai multe substanţe simple se numesc substanţe compuse sau combinaţii ( $Zn + S = ZnS$ ; $Fe + S = FeS$ ; $2Cu + O_2 = 2CuO$ ) .

Substanţele simple ( elemente) sînt formate din atomi identici iar substanţele compuse sînt formate din atomi de mai multe specii .

Termenul de " element " a fost introdus de R.Boyle şi definiţia sa era sinonimă cu cea pentru substanţa simplă . Această echivalenţă nu este întrutotul corectă căci , la un moment dat , ar putea apărea operaţii chimice sau fizice în urma cărora substanţa simplă să poată fi descompusă în componente mai simple .

Astăzi , prin element chimic se înţelege o substanţă compusă din atomi de acelaşi fel. Deoarece se cunosc elemente chimice compuse din atomi identici cu unele proprietăţi diferite ( masa atomică ) s-a dat o nouă definiţie pentru noţiunea de element şi anume : un element este specia de atomi ce are acelaşi număr atomic Z .

După proprietăţile lor , elementele sînt de două categorii : nemetalele ( hidrogenul , oxigenul ,azotul,sulful,carbonul ) şi metalele ( magneziul , aluminiul, staniul, fierul , cuprul , zincul ) . Trecerea dela metale la nemetale nu se face brusc , ci treptat , cunoscîndu-se elemente de graniţă, cu proprietăţi asemănătoare ambelor clase - semimetalele ( germaniul , stibiul , seleniul ) .

Amestec şi combinaţie .

Cînd substanţele conţin cantităţi variabile de alte substanţe , ele formează amestecuri . Acestea pot fi omogene ( soluţia de NaCl în apă , de zahăr în apă ) sau heterogene ( laptele fiind un amestec de particule de unt în zer ) . In amestec , fiecare component îşi păstrează proprietăţile individuale . De exemplu , un amestec în proporţii oarecare , de pilitură de fier şi sulf floare , pare la prima vedere format dintr-o singură substanţă galben-cenuşie . Cu lupa se disting însă firişoarele de fier de pulberea de sulf . Cu un magnet se poate separa fierul de sulf şi studiindu-se proprietăţile se constată că sînt cele specifice elementelor respective . Dacă se face un amestec din 4 g pulbere de sulf cu 7 g pilitură de fier şi se încălzeşte pînă la incasdescenţă se constată ( la răcire ) că substanţa obţinută are proprietăţi diferite . S-a obţinut o combinaţie chimică , sulfura de fier , cenuşie , din care nu se poate separa fierul cu ajutorul magnetului .

Aerul la temperatura obişnuită este un amestec de mai multe gaze , componentele principale fiind azotul şi oxigenul (amestec) care se pot separa prin distilare fracţionată.Dacă se trece un curent de aer printr-un arc electric ( 4200 $^{o}$K) are loc reacţia dintre azot şi oxigen şi se formează oxidul de azot (NO) - o combinaţie cu proprietăţi noi .

1.2. Legile fundamentale ale chimiei .

Legile fundamentale după care se formează combinaţiile chimice se împart în două categorii :

- legi ponderale ,
- legi volumetrice .

1.2.1. Legi ponderale .

Din această categorie de legi fac parte : legea conservării masei , legea proporţiilor definite , legea proporţiilor multiple , legea proporţiilor echivalente .

Legea conservării masei.

A fost formulată independent şi diferit de M.V.Lomonosov (1748) şi L.A. Lavoisier (1775) principiul fiind acelaşi . Ea arată că în toate reacţiile chimice , suma maselor substanţelor intrate în reacţie este egală cu suma maselor substanţelor obţinute prin reacţie .

Totdeauna 2 g hidrogen se vor combina cu 16 g oxigen pentru a da 18 g apă ; 16 g oxigen se vor combina cu 2oo,6 g mercur şi formează 216,6 g oxid de mercur .

Lucrările lui Lomonosov şi ale lui Lavoisier au fost de o importanţă covîrşitoare pentru epoca respectivă , ajungîndu-se la concluzii foarte importante : în reacţiile chimice se conservă nu numai masa totală a substanţelor ci şi masa fiecăruia din elementele componente . Lavoisier a propus o nomenclatură chimică în care corpurile se împarte în elemente şi combinaţii .

Legea proporţiilor definite .

In 1799 J.Proust a dat legea constanţei compoziţiei compuşilor chimici care arată că substanţele reacţionează între ele în proporţii de masă definite şi constante . Legea se enunţă astfel : un compus chimic dat este format totdeauna din aceleaşi elemente unite în aceeaşi proporţie de masă , indiferent de calea prin care se obţine .

Astfel , totdeauna 2 g hidrogen se combină cu 16 g de oxigen pentru a forma 18 g apă - deci la 1 g $H_2$ corespund 8 g $O_2$ .

La încălzire , totdeauna 32 g sulf se combină cu 56 g fier şi formează 88 g FeS , raportul S : Fe = 4 : 7 .

C.F. Wenzel şi J.B. Richter , pe baza legii proporţiilor definite , au dat legea proporţiilor echivalente şi noţiunea de echivalent chimic .

Studiind raporturile de combinare la diferiţi compuşi ei au făcut comparaţii ponderale între substanţele simple care se combină cu aceeaşi masă a unei alte substanţe simple . De exemplu , sulful se combină cu oxigenul în raport de masă 32 : 32 = 1 : 1 pentru a forma $SO_2$ . Dar sulful se combină cu hidrogenul în proporţie de masă de 32 : 2 = 16 : 1 pentru a forma $SH_2$ . Oxigenul se combină cu hidrogenul , pentru a forma apa în proporţie de 16 : 2 = 8 : 1 .

Deci :

$$S : O_2 = 32 : 32 = 1 : 1 = 1 \quad SO_2$$

$$S : H_2 = 32 : 2 = 16 : 1 = 16 \quad SH_2$$

$$O_2 : H_2 = 16 : 2 = 8 : 1 = 8 \quad H_2O$$

J.B. Richter a formulat în 1802 legea proporţiilor reciproce ( echivalente ) .

- dacă a şi b sînt masele a două substanţe simple ce se pot combina între ele în raport a : b ( $S : O_2$ ) , iar a' şi b' sînt masele celor două substanţe simple ce se pot combina cu aceeaşi masă a unei alte substanţe simple ($H_2$) atunci : a : b şi a' : b' sînt între ele în raporturi simple .

Deci :

$S : O_2 = 16 : 8 = 2 : 1$ , şi

a : b = 1 ; a' : b' = 2 şi deci

raportul este 2 : 1

Studiindu-se şi alte substanţe simple care reacţionează s-a observat că în seria $H_2O$ , HCl , $NH_3$ , $CH_4$ raportul de combinare $H_2$ : E este totdeauna 1 : 8 ; 1 : 35,5 ; 1 : 4,7 ; 1 : 3 . Deci aceeaşi cantitate de hidrogen se combină cu cantităţi diferite de diferite elemente . Prin urmare 35,5 g $Cl_2$ sînt echivalente cu 4,7 g azot sau 3 g carbon .

Numărul care arată cîte părţi în greutate dintr-o substanţă simplă se combină cu 1 parte în greutate de hidrogen , sau cu 8 părţi în greutate de oxigen sau cu 3 părţi în greutate de carbon ( sau înlocuiesc aceste cantităţi din compuşii lor ) se numeşte echivalent chimic .

Cantitatea în grame , numeric egală cu echivalentul chimic , se numeşte echivalent - gram sau val .

Legea echivalenților se enunță astfel : reacțiile chimice au loc de la echivalent la echivalent , adică substanțele ( simple sau compuse ) reacționează între ele în cantități de masă proporționale cu echivalenții chimici ai elementelor sau compușilor respectivi .

Două substanțe ce au echivalenții $E_1$ și $E_2$ , reacționează între ele în raport de mase ( $m_1$ și $m_2$ ) proporționale cu echivalenții lor :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Legea proporțiilor multiple .

Această lege a fost dată de J. Dalton ( 1803 ) și se enunță astfel : dacă două elemente formează mai multe combinații , atunci diferitele cantități dintr-un element care corespund aceleeași cantități din celălalt element se află între ele în raport de numere întregi și mici .

In oxizii azotului raporturile de combinare ( în greutate ) între azot și oxigen sînt :

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2O$ | | la | 28 g $N_2$ | corespund | 16 g $O_2$ | sau | 14 : 8 |
| $N_2O_2$ | (NO) | " | 28 g " | " | 32 g " | " | 14 : 16 |
| $N_2O_3$ | | " | 28 g " | " | 48 g " | " | 14 : 24 |
| $N_2O_4$ | ($NO_2$) | " | 28 g " | " | 64 g " | " | 14 : 32 |
| $N_2O_5$ | | " | 28 g " | " | 80 g " | " | 14 : 40 |

Cantitățile de oxigen ce corespund la 14 g azot se află în raportul 8 : 16 : 24 : 32 : 40 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5 .

1.2.2. Legi volumetrice .

Din această categorie de legi fac parte : legea volumelor constante , legea lui Avogadro .

Legea volumelor constante sau legea raporturilor volumetrice .

A fost dată de Gay-Lussac ( 1805-1808) și se enunță astfel : între volumele gazelor care intră într-o reacție chimică cît și între fiecare din aceste volume și volumele gazelor rezultate există raporturi de numere întregi și mici .

Legea este valabilă cînd volumele se măsoară la aceeași temperatură și presiune .

1 volum clor + 1 volum hidrogen ⟶ 2 volume acid clorhidric

1 volum oxigen + 2 volume hidrogen ⟶ 2 volume apă

1 volum azot + 3 volume hidrogen ⟶ 2 volume amoniac

Legea este valabilă şi pentru reacţiile între gazele compuse :

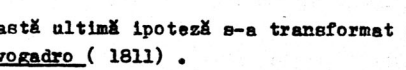
2 volume amoniac + 3 volume clor ⟶ 1 volum azot + 6 volume acid clorhidric

Legea a putut fi explicată satisfăcător numai după ce A. Avogadro (1811) a făcut o serie de ipoteze , demonstrate anterior :

- cele mai mici particule din care sînt formate gazele hidrogen , azot , clor , oxigen nu sînt atomii ci moleculele formate din doi atomi - $H_2$ , $N_2$ , $Cl_2$ , $O_2$ ;
- moleculele substanţelor elementare sînt formate din atomi identici,iar cele ale combinaţiilor din atomi diferiţi ;
- reacţiile chimice se petrec între molecule şi nu între atomi ;
- volume egale de gaze diferite , măsurate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură , conţin acelaşi număr de molecule .

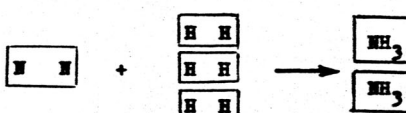
Această ultimă ipoteză s-a transformat ulterior în legea lui Avogadro ( 1811) .

Deci în cazul exemplelor de mai sus , presupunînd moleculele biatomice putem scrie :




1 volum 1 volum 2 volume
1 moleculă 1 moleculă 2 molecule

$Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HCl$ 1 : 1 1 : 2 1 : 2




1 volum 3 volume 2 volume
1 moleculă 3 molecule 2 molecule

$N_2 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_3$ 1 : 3 1 : 2 3 : 2

Volum molar.

Cu ajutorul legii lui Avogadro se poate determina volumul unei molecule-gram de gaz.

Volumul ocupat de o moleculă-gram ( mol ) de orice gaz la $0^oC$ și 760 torr este de 22,414 l ; el se numește volum molar sau volum molecular .

Exemplu : Să se determine ce volum molar vor ocupa, în condiții normale 125 g $Cl_2$ și 32 g $SO_2$ .

$M_{Cl_2} = 71$ ; $M_{SO_2} = 64$

a) 71 g $Cl_2$ . . . . . 22,4 l

125 g . . . . . x

$$x = \frac{125 \cdot 22,4}{71} = 39,43 \text{ l } Cl_2$$

b) 64 g $SO_2$ . . . . . 22,4 l

32 g . . . . . y

$$y = \frac{32 \cdot 22,4}{64} = 11,2 \text{ l } SO_2$$

Numărul lui Avogadro.

O moleculă gram de orice gaz , la $0^oC$ și 760 torr conține $6,023.10^{23}$ molecule . Acest număr se numește numărul lui Avogadro și se notează cu " N " .

Astăzi , prin numărul lui Avogadro ($N_o$) se înțelege numărul de atomi cuprinși exact în 12 g izotop $^{12}C$ .

Exemplu : Să se calculeze numărul de molecule din : a) 70 g azot , 36 g apă ; b) 5,6 l $SO_2$ ,25 l $O_2$ ; c) 0,5 moli de gaz ; 4 moli gaz .

a)

28 g $N_2$ . . . . $6,023.10^{23}$ molec.

70 g . . . . . $x_1$

$x_1 = 150,575.10^{23}$ molec.

18g apă . . . .$6,023.10^{23}$ molec.

36 g . . . . . $x_2$

$x_2 = 12,046.10^{23}$ molec.

b)

22,4 l $SO_2$ . . . .$6,023.10^{23}$ molec.

5,6 l . . . . . $x_3$

$x_3 = 1,51.10^{23}$ molec.

22,4 l $O_2$ . . . $6,023.10^{23}$ molec.

25 l . . . . . $x_4$

$x_4 = 6,72.10^{23}$ molec.

c)

| | |
|---|---|
| 1 mol gaz . . . . $6,023.10^{23}$ molec. | 1 mol gaz . . . $6,023.10^{23}$ molec. |
| 0,5 mol . . . . . $x_5$ | 4 mol . . . . . $x_6$ |
| $x_5=3,012.10^{23}$ molec. | $x_6=24,092.10^{23}$ molec. |

1.2.3. **Legile gazelor** .

Chimia se mai sprijină şi pe o serie de legi la care se supun gazele în cazul modificărilor de volum ,presiune şi temperatură : legea Boyle-Mariotte , legea lui Gay-Lussac , legea lui Charles , legea lui Dalton , legea generală a gazelor .

Legea Boyle - Mariotte .

R.Boyle (1662) şi E. Mariotte (1676) au formulat ,independent unul de altul , legea care le poartă numele : la temperatură constantă , volumul unei mase determinate de gaz este invers proporţional cu presiunea sub care se află gazul .

$t = const.$ ; $pV = const.$ sau

$$pV = p_1V_1 \qquad \frac{p}{p_1} = \frac{V_1}{V} \qquad \text{unde}$$

$p$ - presiunea iniţială ; $p_1$ - presiunea ulterioară ; $V$ - volumul iniţial ; $V_1$ - volumul gazului la presiunea $p_1$ .

Legile Gay Lussay şi Charles .

J.L. Gay Lussac (1802) a dat legea care corelează variaţia volumului unui gaz cu temperatura , la presiune constantă : la presiune constantă , volumul unei mase determinate de gaz se măreşte ( sau se micşorează ) pentru fiecare creştere ( sau scădere ) de 1 °C cu 1/273 din volumul pe care îl ocupă la 0°C.

$$V = V_0 ( 1 + \alpha t ) \quad ; \quad \alpha = \frac{1}{273} = 0,00367$$

$$\frac{V}{V_1} = \frac{T}{T_1} \quad ; \quad \frac{V}{T} = const.$$

Deci , la presiune constantă , volumul unei mase determinate de gaz variază direct proporţional cu temperatura absolută.

$V_o$ - volumul gazului la 0 °C ; V şi $V_1$ - volumele gazului la temperaturile T şi respectiv $T_1$ ; $\alpha$ - coeficientul de dilatare sub presiune constantă .

J.A. Charles (1787) a dat legea care corelează variaţia presiunii unui gaz cu temperatura : la volum constant , presiunea unei mase determinate de gaz creşte (sau scade ), pentru fiecare creştere ( sau scădere) de 1 °C , cu 1/273 din presiunea pe care o are gazul la 0 °C .

$$p = p_o ( 1 + \beta t ) \qquad \beta = \frac{1}{273} = 0,00367$$

$$\frac{P}{P_1} = \frac{T}{T_1} \qquad \frac{P}{T} = \text{constant}$$

$p_o$ - presiunea gazului la 0 °C ; $\beta$ - coeficient de creştere a presiunii la volum constant ; p şi $p_1$ - presiunile gazului la temperaturile T şi $T_1$ .

Deci , la volum constant , presiunea unei mase determinate de gaz variază direct proporţional cu temperatura absolută .

Ecuaţia de stare a gazelor ideale.

Această ecuaţie se obţine reunind în aceeaşi expresie legea lui Boyle -Mariotte şi legea lui Gay Lussac . Ea se exprimă în mai multe moduri .

$$\frac{p_o V_o}{T_o} = \frac{pV}{T} \qquad \text{dar} \quad \frac{p_o V_o}{T_o} = R$$

$pV = RT$ pentru 1 mol de gaz

$pV = nRT$ pentru n moli de gaz

R = constanta generală a gazelor , este independentă de natura gazului şi reprezintă lucrul mecanic produs de volumul unui mol de gaz ideal cînd temperatura gazului se ridică cu 1 °C .

Valoarea lui R diferă în funcţie de unităţile folosite.

$p_o$ = 1 atm.
$V_o$ = 22,414 l
$T_o$ = 273 °K

$R = 0,082 \text{ l.atm.grd.}^{-1}\text{.mol}^{-1}$

$p_o = 1,0132.10^6$ dyn.cm$^{-2}$ $\quad R = 8,3143.10^7$ erg.grd$^{-1}$.mol$^{-1}$

$10^7$ erg = 1 J $\quad R = 8,3143$ J.grd$^{-1}$.mol$^{-1}$

1 cal = 4,1868 J $\quad R = 1,9872$ cal.grd$^{-1}$.mol$^{-1}$

Din ecuaţia de stare a gazelor se poate calcula masa moleculară a gazului :

$$pV = nRT \qquad \text{dar} \qquad n = \frac{m}{M}$$

n - număr de moli ; m - masa în grame a gazului de volum V; M - masa moleculară a gazului .

$$pV = \frac{m}{M} RT \qquad \text{de unde} \qquad M = \frac{mRT}{pV}$$

Legea lui Dalton .

J.Dalton (18o1) a dat legea presiunilor parţiale : în cazul unui amestec de gaze ( care nu reacţionează ) , presiunea este egală cu suma presiunilor pe care fiecare gaz component ar exercita-o dacă ar ocupa singur întregul volum al amestecului , la aceeaşi temperatură.

Deci , presiunea totală a unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parţiale ale gazelor componente.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots\ldots p_n$$

$p_1$ , $p_2$ $\ldots\ldots$ $p_n$ - presiuni parţiale

p - presiune totală

E.H. Amagat (188o) a dat o relaţie analogă a aditivităţii volumelor parţiale :

$$V = V_1 + V_2 + V_3$$

Presiunea parţială a fiecărui component al unui amestec de gaze este proporţională cu fracţiunea de volum ocupat de component .

Exemplu : Se amestecă 5 l azot cu 5 l oxigen şi 7 l dioxid de carbon.Presiunea gazelor înainte de amestecare a fost : 65o mm Hg($N_2$) ,73o mm Hg ($O_2$) şi 8oo mm Hg ($CO_2$) . Volumul amestecului este de 1o l . Să se calculeze : a) presiunea parţială a gazelor din amestec şi b) presiunea totală a amestecului .

a) Se aplică legea Boyle-Mariotte

$$pV = p_1V_1$$

$N_2$ - 650 . 5 = X . 10 de unde X =325 mm Hg presiunea parţială a $N_2$

$O_2$ - 730 . 5 = Y . 10 " Y =365 mm Hg presiunea parţială a $O_2$

$CO_2$ - 800 . 5 = Z . 10 " Z =560 mm Hg presiunea parţială a $CO_2$

b) $p = p_{N_2} + p_{O_2} + p_{CO_2} = 325 + 365 + 560 = 1250$ mm Hg

## 1.3. Noţiuni şi mărimi fundamentale în chimie.

Elementul este specia de atomi ce are acelaşi număr atomic Z .

Numele unui element este reprezentat , prescurtat , prin una sau două litere formînd **simbolul elementului** respectiv.

Simbolurile au fost formulate după denumirea în limba latină a elementelor : hydrogenium - H ; calcium - Ca ; hydrargyrum - Hg (mercurul) ; kalium - K (potasiul) ; natrium - Na (sodiul ) ; nitrogenium - N (azotul ) .

Atomul este cea mai mică particulă de element ce se poate găsi în moleculele substanţelor simple şi compuse . Prin metode chimice atomii nu se pot descompune în particule mai mici . El păstrează proprietăţile fizice şi chimice ale elementului .

Masa atomică.

Masa atomică absolută a unui element are valori extrem de mici şi nu poate fi determinată direct . De aceea s-a introdus noţiunea de masă atomică relativă (J.Dalton , 1800 ) , luînd ca unitate masa atomului de hidrogen .

Deci masa ( greutatea ) atomică relativă a unui element este numărul care ne arată de cîte ori atomul acestuia este mai greu decît atomul de hidrogen .

Se notează cu " uam " . In " scară hidrogen " deci $A_H = 1$ şi $A_o = 15,872$ .

J.S. Stas (1865) a dat " scara oxigen " luînd ca unitate de masă atomică 1/16 din masa atomului de oxigen ,

considerînd deci $A_O = 16$,

Deoarece s-a descoperit că atomul de oxigen prezintă 3 izotopi cu masele 16,17 şi 18 , în 1961 IUPAC a adoptat "scara carbon " în care unitatea atomică de masă relativă (uam sau um ) este 1/12 din masa izotopului $^{12}C$ .

Deci, masa atomică relativă a unui element este numărul care ne arată de cîte ori este mai greu atomul elementului decît a 12-a parte din masa atomului de carbon ,izotopul $^{12}C$.

Masa atomică nu are dimensiuni căci este un raport.

Unitatea atomică de masă ( uam , um ) este Daltonul -D. Daltonul este egal cu $1,66043.10^{-27}$ Kg. Deci masa atomului de carbon , $^{12}_{6}C$ , este egală cu 12 d.

Atomul-gram (A) este cantitatea ,în grame, numeric egală cu masa atomică.

Masa absolută a unui atom se poate afla împărţind valoarea atomului-gram la numărul de atomi dintr-un atom-gram (numărul lui Avogadro) $N = 6,023.10^{23}$.

$$m_H = \frac{1,008}{6,023.10^{23}} = 1,673.10^{-24} \text{ g}$$

$$m_C = \frac{12}{6,023.10^{23}} = 1,992.10^{-23} \text{ g}$$

$$m_O = \frac{15,994}{6,023.10^{23}} = 2,65.10^{-23} \text{ g}$$

Molecula este cea mai mică particulă de substanţă care este capabilă să existe independent şi care manifestă toate proprietăţile substanţei respective.

Masa moleculară a unei substanţe este numărul care ne arată de cîte ori molecula unei substanţe este mai grea decît a 12-a parte din masa atomului de carbon ,izotopul $^{12}C$.

Ca şi masa atomică ,masa moleculară este o mărime relativă şi nu are dimensiuni.

Molecula-gram (mol) - M - reprezintă cantitatea de substanţă (simplă sau compusă ) exprimată în grame ,numeric egală cu masa moleculară.

$M_{H_2} = 2,016$ g /mol ; $M_{O_2} = 32$ g / mol.

$M_{H_2O} = 18$ g/mol. ; $M_{H_2SO_4} = 98$ g/mol .

Începînd cu anul 1970 ,Comisia de Nomenclatură a Chimiei Anorganice constituită de IUPAC ,a adoptat pentru mol o definiţie mai cuprinzătoare : molul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atîtea entităţi elementare cîţi atomi există în 0,012 Kg carbon,izotop $^{12}C$.

Noţiunea de mol s-a extins şi asupra altor tipuri de particule (entităţi elementare) .Astfel se discută despre :

- mol atomic ,echivalent cu atomul-gram ,
- mol molecular, echivalent cu molecula-gram ,
- mol ionic, echivalent cu ionul-gram ,
- mol electronic ,echivalent cu electronul-gram.

Deci,molul reprezintă masa a $6,023.10^{23}$ particule (atomi, molecule,ioni,electroni).

Masa moleculară absolută,ca şi masa atomică absolută,are valori extrem de mici :

$$M_{abs} = \frac{2,016}{6,03.10^{23}} = 3,3.10^{-24} \text{ g } H_2$$

Volumul molar (molecular ) reprezintă volumul ocupat de mol de orice gaz,la $0^oC$ şi 760 torr şi este egal cu 22,414 litri. El are aceeaşi valoare pentru toate gazele.

Echivalentul chimic reprezintă numărul care arată cîte părţi în greutate dintr-un element sau combinaţie se combină cu o parte în greutate de hidrogen,cu 8 părţi în greutate de oxigen sau cu trei părţi în greutate de carbon ( sau înlocuiesc aceste cantităţi din compuşii lor).

Echivalent-gram sau val reprezintă cantitatea în grame ,numeric egală cu echivalentul chimic.

Legea echivalenţilor se enunţă astfel : substanţele simple sau compuse reacţionează între ele în cantităţi de masă proporţionale cu echivalenţii chimici ai elementelor sau compuşilor respectivi ; altfel spus,reacţiile chimice au loc de la echivalent la echivalent. Deci două substanţe ce au echivalenţii chimici $E_1$ şi $E_2$ reacţionează între ele în raport de mase $m_1$ şi $m_2$ , sau

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2}$$

Valenţa , reprezintă capacitatea de combinare a elementelor şi este dată în general , de numărul de atomi de hidrogen ( sau alt element monovalent) cu care se pot combina sau înlocui .

Astfel :

1 atom de clor se combină cu 1 atom de hidrogen - valenţa Cl = 1

1 atom de oxigen se combină cu 2 atomi de hidrogen - valenţa O = 2

1 atom de azot se combină cu 3 atomi de hidrogen - valenţa N = 3

1 atom de carbon se combină cu 4 atomi de hidrogen- valenţa C = 4

Cînd un element nu se combină direct cu hidrogenul se alege alt element monovalent cu care reacţionează . De exemplu 1 atom de crom reacţionează cu 3 atomi de clor ( v=1) deci valenţa Cr = 3 .

Actualmente noţiunea de valenţă s-a lărgit ţinînd seama de tipul de legături chimice din combinaţia respectivă .

- Electrovalenţa , este egală cu numărul de electroni cedaţi sau acceptaţi , adică cu sarcina ionului .

$NaCl$ $Na^+$, $Cl^-$ -valenţa ionică a $Cl^-$ şi $Na^+$ este 1

$Na_2SO_4$ $2Na^+$ , $SO_4^{2-}$ - valenţa ionică a $Na^+$ este 1

$Ca(NO_3)_2$ $Ca^{2+}$,$2NO_3^-$ -valenţa ionică a $Ca^{2+}$ este 2

$Fe_2(SO_4)_3$ $2Fe^{3+}$ ,$3SO_4^{2-}$ -valenţa ionică a $Fe^{3+}$=3

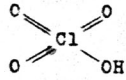
- Covalenţa , este egală cu numărul legăturilor chimice ( sau a numărului de perechi de electroni de legătură) pe care le formează un element cu partenerii săi într-o moleculă.

In seria acizilor oxigenaţi ai clorului ,valenţa acestuia creşte - $HClO$ , $HClO_2$ , $HClO_3$ , $HClO_4$

$HClO$ $H-\ddot{O}-\ddot{Cl}:$ valenţa clorului este 1 - o legătură covalentă

$HClO_2$ $H-O-Cl=O$ valenţa clorului este 3 - 3 legături covalente

$HClO_3$ $H-O-Cl(=O)=O$ valenţa clorului este 5- 5 legături covalente

$HClO_4$  valenţa clorului este 7- 7 legături covalente

Starea de oxidare ( cifră de oxidare , treaptă de oxidare ) este o noţiune arbitrară care foloseşte la stabilirea valenţelor elementelor dintr-o combinaţie .

Starea de oxidare este numărul care reprezintă sarcina electrică pe care ar avea-o atomul dacă ( în mod convenţional) electronii dintr-un compus ar fi atribuiţi atomilor componenţi, ţinînd seama de valorile electronegativităţii acestora .

In stabilirea stărilor de oxidare trebuie să se ţină seama de o serie de reguli :

- starea de oxidare a atomilor din substanţe elementare este zero : $H_2^0$ , $Cl_2^0$ , $N_2^0$ , $O_2^0$ .

- starea de oxidare a unui ion monoatomic dintr-un compus ionic este egală cu sarcina sa electrică . In $K^+Cl^-$ starea de oxidare a ambilor ioni este 1 ; în $Ca^{2+}Cl_2^{-1}$ , starea de oxidare a calciului este +2 iar a clorului -1 .

- într-un compus covalent starea de oxidare a unui atom este egală cu sarcina care ar rămîne la atom cînd perechea de electroni comuni între doi atomi ar fi atribuită atomului mai electronegativ.

In $SO_2$ , ştiind că starea de oxidare a oxigenului este -II urmează că starea de oxidare a sulfului este + IV

In $SO_3$ , starea de oxidare a sulfului este + VI

In $P_4O_{10}$ ,starea de oxidare a fosforului este + V

Ecuaţia chimică reprezintă scrierea prescurtată a unei reacţii chimice cu ajutorul formulelor chimice . Ea indică :

- natura substanţelor care intră în reacţie şi care rezultă din reacţie

- proporţiile de masă ale reactanţilor şi ale produşilor de reacţie

$$Mg + 2\,HCl = MgCl_2 + H_2$$

Reactanţii se scriu în partea stîngă a semnului egal iar produşii de reacţie în partea dreaptă .

Ecuaţia chimică este expresia cantitativă a unei reacţii.

Cu stabilirea raporturilor cantitative dintre componentele unor combinaţii sau a unor reacţii chimice se ocupă stoechiometria.

Pentru rezolvarea problemelor de stoechiometrie se urmăresc următoarele etape :

- scrierea corectă a ecuaţiei reacţiei ;
- stabilirea raporturilor de mase între substanţele care iau parte la reacţie;
- formularea proporţiilor necesare din care să se determine valorile căutate .

Exemple de calcule stoechiometrice.

1. In urma reacţiei dintre MgO şi $H_2SO_4$ se formează 18 g $MgSO_4$ . Cîte grame de Mg şi de $H_2SO_4$ au fost necesare reacţiei ?

| Mg | + | $H_2SO_4$ | = | $MgSO_4$ | + | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 24,31 | | 98,08 | | 120,39 | | 2,016 |
| x | | y | | 18 | | |

cantitatea de Mg $\quad x = \frac{24,31 \cdot 18}{120,39} = 3,6$ g Mg

cantitatea de $H_2SO_4$ $\quad y = \frac{98,08 \cdot 18}{120,39} = 14,7$ g $H_2SO_4$

2. Cîţi litri de dioxid de carbon ( în condiţii normale ) se obţin prin descompunerea termică a 5 Kg piatră de var , care are puritatea 80 % ?

100 Kg piatră de var . . . . . 80 Kg $CaCO_3$

5 . . . . . x

x = 4 Kg = 4.000 g $CaCO_3$

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

100,08 . . . . . 22,414 l

4000 . . . . . y

y = 896 l $CO_2$

## CAP. 2. - STRUCTURA ATOMULUI .

### 2.1. Dovezi ale structurii complexe a atomului .

Către sfîrşitul secolului XIX , în urma acumulării multor date experimentale , s-a ajuns la concluzia că atomul este un edificiu complex , care prin diferite mijloace fizice poate fi scindat . Deasemenea s-a demonstrat că el este alcătuit din particule care poartă sarcini electrice pozitive şi negative . Deoarece atomul se manifestă în exterior sub formă neutră , înseamnă că numărul sarcinilor electrice negative , trebuie să fie egal cu numărul sarcinilor electrice pozitive.

Dintre experienţele mai importante care au demonstrat existenţa particulelor mai mici decît atomul se pot cita : descărcările electrice în gaze rarefiate , efectul fotoelectric , efectul termoelectric , radioactivitatea naturală , fenomenul de izotopie .

O altă serie de experienţe au dovedit că atomul are o structură ordonată , particulele pozitive şi negative nu sînt distribuite la întîmplare . Astfel putem cita : difuzia particulelor $\alpha$ de către nucleele atomice , spectrele optice, spectrele de raze X , etc.

#### 2.1.1. Descărcări electrice în gaze la presiune redusă.

In perioada 1858 -1897 au fost efectuate o serie de experienţe de acest tip de către J. Plücker (1858) şi W. Hittorf (1869) , W. Crookes (1879) ,E.Goldstein (1876), J. Perrin (1895), J.J.Thomson (1897) .

Raze catodice .

In tuburi de sticlă,prevăzute cu doi electrozi metalici între care se aplică o tensiune de 10.000 V,au fost introduse diferite gaze la presiune redusă ( fig. 2.1.)

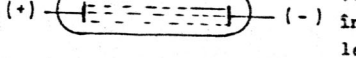



Fig.2.1. Tub de descărcări electrice în gaze

Dacă presiunea gazului e 1-76o torr ,circuitul nu se închide, deci curentul electric nu trece . Dacă se micşorează presiunea gazului din tub sub 1 torr , cu ajutorul unei pompe de

vid , curentul electric începe să treacă ,apărînd în acelaşi timp o serie de fenomene luminoase . La presiuni cuprinse între o,1 - 1 torr se constată trecerea curentului electric iar gazul capătă culoare caracteristică .

Dacă presiunea gazului scade sub $10^{-2}$-$10^{-3}$ torr, luminozitatea tubului descreşte şi în cele din urmă dispare cu desăvîrşire . Descărcarea continuuă să treacă prin tub dacă tensiunea V dintre electrozi creşte pînă la cîteva zeci de kilovolţi . Totodată sticla din faţa catodului capătă fluorescenţă galben-verzuie . Dacă în faţa catodului se interpun diverse obiecte , umbra lor apare pe sticlă ; acest fapt dovedeşte că de la catod pornesc nişte radiaţii invizibile , care se propagă în linie dreaptă şi care izbind sticla o fac fluorescentă .

Aceste radiaţii au fost denumite <u>raze catodice</u> şi s-a constatat că posedă următoarele proprietăţi :

- se propagă în linie dreaptă ; provoacă fluorescenţa sticlei ; descarcă un electroscop încărcat pozitiv ; sînt deviate de cîmpurile magnetice şi electrice ca sarcinile negative ; au acţiune mecanică ; natura şi proprietăţile lor nu depind de natura gazului din tub.

J.Perrin (1895) şi J.J. Thomson (1897) au dovedit că razele catodice sînt flux de electroni eliberaţi de catod şi accelerati la diferenţa de potenţial aplicată electrozilor .

Deoarece natura lor nu se schimbă odată cu schimbarea gazului din tub şi a materialului din care este confecţionat catodul se trage concluzia că electronul este constituient comun al atomilor .

<u>Raze anodice</u> . ( Raze canal )

E. Goldstein a observat (1886) că atunci cînd catodul este sub formă de disc perforat şi este aşezat pe la mijlocul tubului de descărcare , în timpul descărcărilor apar în spatele catodului ( fig.2.2. ) o serie de radiaţii ,încărcate pozitiv , numite <u>raze canal</u> sau <u>raze anodice</u> . Aceste radiaţii sînt constituite din particule pozitive ,provoacă luminozitatea gazului din tub ,sînt deviate de cîmpul magnetic sau cîmpul

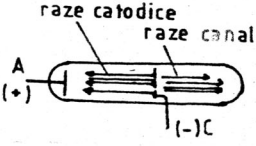



Fig.2.2.-Tub pentru obţinerea razelor pozitive

electric în sens invers razelor catodice şi depind de natura gazului din tub. Aceste particule au aproximativ aceeaşi masă ca şi masa atomică a gazului din tub. Razele canal se formează la ciocnirea electronilor (raze catodice) cu atomii gazului sau moleculele gazului din tub. Acestea, sub influenţa ciocnirii pierd 1,2,3 electroni şi se tranformă în ioni pozitivi (raze canal) ;natura lor nu depinde de materialul anodului.

Deci în tuburile de descărcări electrice au fost puse în evidenţă electronii din razele catodice şi ionii pozitivi proveniţi din atomii sau moleculele gazului din tub.

### 2.1.2. Efectul fotoelectric.

In 1887 , G.Hertz , apoi în 1888 , Stoletov şi Hallwachs au dovedit , cu ajutorul celulelor fotoelectrice , că metalele iradiate cu radiaţii ultraviolete emit electroni. Cel mai simplu dispozitiv ( fig. 2.3. ) este format dintr-un balon de sticlă vidat ,acoperit parţial cu un strat metalic (oglindă) de metal alcalin (1) ,catodul şi un inel de platină (2) anodul .Cu ajutorul unei baterii (3) se stabileşte o diferenţă de potenţial V între electrozi . In circuit se intercalează şi un galvanometru (4).

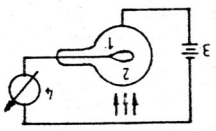



Fig. 2.3.
Celulă fotoelectrică.

Cînd un fascicol de lumină bate pe oglinda de metal alcalin circuitul electric se închide. Energia luminoasă smulge electroni de pe suprafaţa metalului alcalin , ceea ce duce la închiderea circuitului electric .

### 2.1.3. Efectul termoelectronic.

Acest fenomen a fost pus în evidenţă de Richardson în 1901 şi constă în emiterea electronilor de către metale aduse la incandescenţă .

Dispozitivul experimental este format dintr-un balon de sticlă vidat ( fig. 2.4. ) ( $10^{-6}$ torr presiune) prevăzut cu un filament de wolfram şi o placă (P) .

Filamentul este adus la incandescenţă cu ajutorul unei surse de curent (A) .Intre filament şi placă se aplică

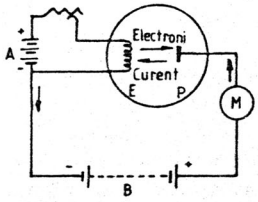



Fig. 2.4.
Dispozitiv pentru demonstrarea efectului termoelectric.

o diferenţă de potenţial V. In circuit se intercalează şi un ampermetru ( M ) . Cînd filamentul ajunge la incandescenţă se constată că circuitul electric se închide .

Cu ajutorul efectului fotoelectric şi termoionic se dovedeşte că în anumite condiţii metalele emit particule încărcate negativ - electroni .

2.1.4. Caracteristicile electronului .

Electronul , particula cu sarcină negativă este considerată drept constituient universal al materiei .

El se notează cu $e^-$ şi este caracterizat de :

- sarcina $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ Fr = $1,6 \cdot 10^{-19}$ C
- sarcina specifică $\frac{e}{m} = 5,27 \cdot 10^{17}$ Fr/g = $1,759 \cdot 10^{8}$ C $\cdot g^{-1}$
- masa $m = 9,11 \cdot 10^{-28}$ g = 0,0005487 um.
- raza $r_e = 2,818 \cdot 10^{-13}$ cm

Se obişnuieşte a se face raportul $\frac{m_H}{m_e}$ ştiind că masa unui atom de hidrogen $m_H = 1,673 \cdot 10^{-24}$ g :

$$\frac{m_H}{m_e} = \frac{1,673 \cdot 10^{-24}}{9,11 \cdot 10^{-28}} = 1836$$

De aici se trage concluzia că masa electronului este de 1836 ori mai mică decît masa atomului de hidrogen.

### 2.1.5. Radioactivitatea naturală .

In 1896 H. Becquerel a observat că mineralele de uraniu emit spontan niște radiații invizibile care impresionează placa fotografică . Mai tîrziu s-au descoperit și alte elemente ce posedă această proprietate : poloniu , radiu , actiniu , toriu . Studiindu-se proprietățile radiațiilor emise s-a constatat că : - ionizează gazele , descarcă un electroscop , provoacă fluorescența unor substanțe , străbat foițe metalice subțiri , nu depind de starea de agregare sau combinația chimică a elementului respectiv , sînt independente de temperatură .

Aceste radiații spontane conține trei componente :

- Razele $\alpha$ - ce se compun din nuclee sau ioni de heliu , $_2^4He$ , cu putere de ionizare mare , cu viteze mari $v=1,4 \div 2 \cdot 10^9$ cm.s$^{-1}$ și energie cinetică $E_c$ = 2-9 MeV . In cîmp magnetic sînt deviate ca și particulele pozitive ; au putere de pătrundere mică.
- Razele $\beta$ - care sînt formate din electroni în mișcare , cu viteză foarte mare (0,99 din viteza luminii ), cu putere ionizantă mai slabă decît a razelor $\alpha$ . Ele au putere mare de pătrundere parcurgînd în aer cîțiva metri ; în aluminiu parcurg cîțiva centimetri , iar un strat de plumb de 1 cm le reține . Sînt deviate de un cîmp magnetic ca și particulele negative .
- Razele $\gamma$ - care sînt radiații electromagnetice, de aceeași natură cu lumina și razele X . Au o putere de penetrare mai mare ca acestea , avînd o lungime de undă mult mai mică . În cîmp magnetic nu suferă nici o deviere și se propagă cu viteza luminii .

Aceste trei feluri de radiații provin din nucleu , fapt care demonstrează că și nucleul atomic este un edificiu complex ce poate fi scindat .

### 2.1.6. Fenomenul de izotopie .

Existența izotopilor a fost observată întîi la elementele radioactive. Ulterior s-a dovedit că și alte elemente prezintă fenomenul de izotopie.

Izotopii sînt speciile de atomi ce aparțin aceluiași element , cu același număr atomic dar cu numere de masă diferite.

Un element poate fi compus dintr-un singur izotop ( F,P,Al,Na ) sau poate fi amestec din mai mulţi izotopi . Izotopii aceluiaşi element se deosebesc prin nucleele lor , şi anume , prin numărul diferit de neutroni ce-l conţin . Masele atomice ale izotopilor au valori numerice apropiate de numere întregi . In determinarea masei atomice a unui element se ia în considerare şi raportul dintre izotopi . Exemplu : clorul cu A = 35,453 e format din doi izotopi cu A = 35 şi A = 37 în proporţie de 3:1 ; neonul are A=2o,2 datorită existenţei a 2 izotopi cu A = 2o şi A = 22 în proporţie de lo:l .

In concluzie , existenţa , pentru acelaşi element , a mai multor izotopi ne indică că nucleul atomic este constituit din mai multe tipuri de particule , unele cu sarcină pozitivă iar altele ( neutronii) fără sarcină electrică.

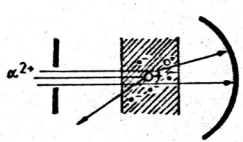
## 2.2. Modele de atomi .

### 2.2.1. Modelul static al lui Thomson .

In 1898 J.J. Thomson a elaborat primul model atomic precuantic - modelul static. Conform acestui model ,atomul are formă sferică , cu sarcina electrică pozitivă distribuită uniform în tot volumul . Electronii sînt repartizaţi în aşa fel încît să fie echilibrate atît forţele de respingere electrostatică dintre ei cît şi forţele de atracţie dintre ei şi sarcinile pozitive .

### 2.2.2. Modelul planetar al lui Rutherford.

In anul 1911 E. Rutherford , pe baza concluziilor trase în urma experienţei făcute de el , de difuzie a particulelor $\alpha$ prin foiţe metalice subţiri , a elaborat un nou model atomic .




Pig. 2.5.
Experienţa lui Rutherford

Un fascicol de particole $\alpha$ , provenit de la o sursă de Ra ( fig. 2.5.) este liniarizat printr-un sistem de fante şi apoi este lăsat să cadă pe o foiţă de Al sau alt metal . In spatele foiţei metalice se mişcă, circular, un excran pe care se află un strat de substanţă

ce devine fluorescentă sub acţiunea radiaţiilor $\alpha$ ( ZnS) . Totul este plasat într-un tub vidat . După poziţia petelor fluorescente de pe ecran se trag o serie de concluzii :

- o mare parte din particulele $\alpha$ străbat foiţa metalică fără să sufere vreo deviaţie , deci în atomi există mult spaţiu gol ;

- un număr mic de particule $\alpha$ sînt uşor deviate ;deci ele au întîlnit alte particule de masă mică dar de sarcină opusă ( electronii ) ;

- foarte puţine particule ( 1 :40,000) sînt puternic deviate , unele fiind chiar reflectate de metal ; aceasta face să se tragă concluzia că ele au întîlnit alte particule cu masa mare şi cu aceeaşi sarcină ( nucleele ) .

Pe baza acestei experienţe , Rutherford a dat modelul planetar al atomului ; acesta este format dintr-un simbure central pozitiv (nucleul) şi din electroni care se mişcă în jurul nucleului pe orbite circulare , ca planetele în jurul soarelui . Nucleul concentrează aproape toată masa atomului precum şi toate sarcinile pozitive .Numărul electronilor ce se mişcă în jurul nucleului este egal cu suma sarcinilor nucleare pozitive , căci în ansamblu atomul este neutru .

Din studiile făcute de E. Rutherford s-a tras concluzia că razele nucleelor sînt de ordinul $10^{-12}$ -$10^{-13}$ cm , razele atomice de ordinul $10^{-8}$ cm , volumul efectiv al nucleului şi al electronilor este $10^{-12}$ -$10^{-15}$ din volumul atomic total. Deasemenea a rezultat că numărul de ordine Z ,din sistemul periodic ," al oricărui element , reprezintă numărul de sarcini elementare pozitive din nucleu . Pentru elementele cu valoare mică pentru Z numărul sarcinilor pozitive din nucleu este aproximativ egal cu jumătate din masa atomului.Chadwick a calculat , după valoarea unghiului de deviaţie a particulelor $\alpha$ valorile lui Z pentru cîteva metale şi le-a găsit foarte apropiate de valoarea numărului de ordine Z din sistemul periodic : Cu 29,3 (Z=29) , Ag=46,3 (Z=47) ,Au=77,4(Z=78).

Modelul atomic dat de Rutherford nu putea explica totuşi o serie de fapte şi anume : stabilitatea atomului , apariţia spectrelor optice. Se ştie că o sarcină electrică în mişcare de rotaţie emite continuu energie sub formă de radiaţii . Dacă electronul se roteşte continuu în jurul nucleului ar trebui să emită în mod continuu energie sub formă de radiaţii ; energia lui s-ar micşora continuu şi în acelaşi timp şi

traiectoria lui şi-ar micşora raza . Aceasta înseamnă că electronul s-ar mişca pe orbite din ce în ce mai apropiate de nucleu pînă ar cădea pe nucleu şi atomul s-ar distruge. In acelaşi timp atomul nu emite în mod spontan şi continuu radiaţii ci numai cînd este excitat . Atomul prezintă spectru discontinuu de linii nu un spectru continuu .

### 2.2.3. Modelul atomic dat de Bohr (1913 ) .

In elaborarea modelului său atomic N. Bohr s-a sprijinit pe teoria cuantelor dată de M. Planck (1900) şi extinsă de A. Einstein (1905) .

Planck a emis ipoteza cuantelor , după care schimburile de energie se fac în cantităţi discrete numite cuante de energie Deci emisia de energie se face prin trecerea de la o stare energetică la alta prin salturi . Valoarea unei cunate este proporţională cu frecvenţa radiaţiei :

$E = h\nu$ unde $\nu$ = frecvenţa radiaţiei şi
$h = 6{,}62 \cdot 10^{-27}$ erg.s = constanta lui Planck.

In cazul radiaţiilor luminoase absorbţia sau emisia se face în porţiuni numite fotoni.

Einstein a admis că nu numai emisia dar şi absorbţia luminii se face în salturi şi lumina are şi ea caracter corpuscular . S-a demonstrat mai tîrziu că $m_{foton} = h\nu/c^2$.

Bohr preia de la teoria lui Rutherford ideea orbitelor circulare pe care se mişcă electronii şi a poziţiei nucleului din centrul orbitelor ( fig. 2.6. ) . In acelaşi timp preia ideea cunatificării de la teoria lui Planck şi emite două postulate ( ce ulterior au putut fi demonstrate ) : postulatul mecanic şi postulatul optic.

1. Postulatul mecanic. Atomul poate exista în anume stări numite stări staţionare sau stări cuantice , în care nici nu emite nici nu absoarbe energie . Pentru electroni , din diferite orbite circulare admise , sînt posibile numai acelea pentru care este satisfăcută condiţia de cuantificare.

$2\pi mvr = nh$ de unde $mvr = nh/2\pi = n\hbar$

unde : m = masa electronului ; v = viteza electronului pe orbită ; r= raza orbitei permise ; n= un număr cuantic=1,2,3,,.; h = constanta lui Planck ; $\frac{h}{2\pi}$ = cuanta de acţiune = $\hbar$

Deci , momentul cantităţii de mişcare ( cinetic) al electronului trebuie să fie un număr întreg de cuante de acţiune , deci o mărime cuantificată.

Numărul n , care ia valori de numere întregi şi mici ( n = 1,2,3, .... n ) se numeşte <u>cuantic principal</u> şi ne indică rangul orbitei .

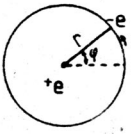



Fig. 2.6.
Modelul atomului de hidrogen după N. Bohr.

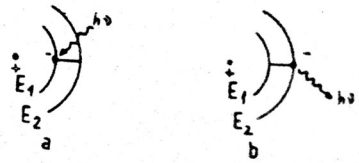



Fig. 2.7.
Mecanismul de apariţie a unei radiaţii spectrale.

2. <u>Postulatul optic.</u> Emisia sau absorbţia de energie ( $h\nu$ ) are loc numai cînd atomul trece dintr-o stare staţionară în altă stare staţionară. La absorbţia unei cuante de energie un electron este promovat pe o orbită superioară. Aici el staţionează un timp foarte scurt ( $10^{-8}$ s ), după care revine pe orbita iniţială emiţînd cuanta de energie sub formă de radiaţie ( Fig. 2.7. ) . Radiaţia absorbită sau emisă este monocromatică şi ascultă de relaţia :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

deci energia fotonului emis sau absorbit este dată de diferenţa dintre energiile celor două nivele .

Ţinînd seama de prima condiţie de cuantificare impusă de Bohr precum şi de egalitatea dintre forţa centrifugă ( de mişcare a electronului) şi forţa de atracţie coulombiană ( proton - electron ) se pot calcula o serie de caracteristici atomice : r - raza orbitei circulare ; v- viteza de deplasare a electronilor pe orbită ; $E_n$ - energia electronului pe orbita n sau energia orbitei .

$F_1 = \frac{mv^2}{r}$ = forţa centrifugă ; $F_2 = -\frac{e^2}{r^2}$ = forţa coulombiană

$$F_1 = - F_2$$

$$\frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \qquad e^2 = mv^2 r \qquad (1)$$

sau

$$mvr = n \frac{h}{2\pi} \qquad n \frac{h}{2\pi} = mvr \qquad (2)$$

a) Se împarte relaţia (1) la relaţia (2) :

$$\frac{mv^2 r}{mvr} = \frac{2\pi e^2}{nh} \qquad v = \frac{1}{n} \cdot \frac{2\pi e^2}{h}$$

Deci viteza de deplasare a electronului pe orbita circulară este invers proporţională cu numărul cuantic principal n . Pentru hidrogen n = 1 , $v_1 \simeq 2{,}19 \cdot 10^8$ cm.s$^{-1}$ .

b) Se ridică la pătrat relaţia (2) şi se împarte la relaţia (1) :

$$\frac{m^2 v^2 r^2}{mv^2 r} = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2} \qquad r = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

Razele orbitelor circulare sînt proporţionale cu pătratul numărului cuantic principal. $r_n = r_1 \cdot n^2$
Pentru siatemul de hidrogen , n=1 , $r_1 = 0{,}529$ Å ; $r_2 = 2{,}116$Å

c) $E_t = E_c + E_p$ unde

$E_t$ - energia totală a electronului
$E_c$ - energia cinetică
$E_p$ - energia potenţială

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \qquad ; \qquad E_p = - \frac{e^2}{r}$$

din relaţiile de mai sus :

$$e^2 = mv^2 r$$

$$E_p = - \frac{e^2}{r} = - \frac{mv^2 r}{r} = - mv^2$$

$$E_t = \frac{mv^2}{2} - mv^2 = - \frac{mv^2}{2} = - E_c$$

$$E_t = - \frac{mv^2}{2} = - \frac{1}{n^2} \frac{4\pi^2 e^4 m}{2h^2} = - \frac{1}{n^2} \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}$$

Energia unui electron pe orbită creşte direct proporţional cu depărtarea de nucleu , cu pătratul numărului cuantic principal.

La trecerea unui electron de pe o orbită superioară pe o orbită inferioară se emite o cantitate de energie egală cu diferența de energie a celor două nivele .

$$E = h\nu = E_2 - E_1$$

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{\frac{1}{n_2^2}\cdot\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} - \left(-\frac{1}{n_1^2}\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}\right)}{h} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

dar $\nu = \frac{c}{\lambda}$ ; $\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \bar{\nu}^*$ - număr de undă pe cm

$$\bar{\nu}^* = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3 c}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

R = constanta lui Rydberg = 109737,32 $.cm^{-1}$

= 1,09737.$10^{-7}$ $m^{-1}$

Teoria lui Bohr a dat posibilitatea explicării apariției liniilor spectrale ( fig. 2.8. )

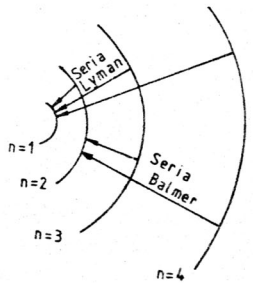



Fig.2.8.
Apariția seriilor spectrale Lyman și Balmer din spectrul hidrogenului .

Prin absorbție de energie electronul poate trece de pe orbita sa staționară pe o altă orbită staționară superioară . Frecvența liniei spectrale obținute în absorbție este dată de relația :

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$$

Dacă atomul este excitat , un electron poate trece de pe nivelul său pe un nivel inferior emițînd radiații sub formă de linii spectrale .

In cazul excitării electronului atomului de hidrogen în funcție de nivelul energetic pe care se oprește electronul se obțin seriile spectrale amintite anterior : Lyman , Balmer , Paschen , etc.

## 2.2.4. Spectre optice.

Spectrele reprezintă ansamblul radiaţiilor electromagnetice emise sau absorbite de diferite substanţe chimice în stare excitată.

In funcţie de valoarea lungimii de undă a radiaţiei emisă sau absorbită domeniile spectrale se împart după cum urmează :

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ < 100 Å | $\lambda$ < 10 nm | raze X (Röntgen ) |
| 100 - 1800 Å | sau 10 - 180 nm | UV îndepărtat |
| 1800 - 4000 Å | 180 - 400 nm | UV |
| 4000 - 7600 Å | 400 - 760 nm | vizibil |
| 7600 -10000 Å | 760 -1000 nm | infraroşu |

Spectrele optice cuprind radiaţiile din domeniul vizibil. Aceste radiaţii se clasifică şi ele în anumite domenii:

| | | |
|---|---|---|
| $\lambda$ = | 400 - 450 nm | violet |
| | 450 - 480 nm | indigo |
| | 480 - 510 nm | albastru |
| | 510 - 560 nm | verde |
| | 560 - 590 nm | galben |
| | 590 - 620 nm | portocaliu |
| | 620 - 700 nm | roşu |

Radiaţiile emise sau absorbite se studiază cu ajutorul spectroscopului (observaţie vizuală) sau a spectrografului (înregistare fotografică ) precum şi a spectrofotometrului ( înregistrare automată electrică ) . Ca mijloc de dispersie a luminii se foloseşte prisma sau reţeaua .

In domeniul ultraviolet se foloseşte prisma de cuarţ în domeniul vizibil şi infraroşu prisma de sticlă iar pentru lungimi de undă mai mari de 10.000 Å se folosesc prisme de NaCl ,KBr,LiCl , etc.

După modul de obţinere se cunosc : spectre de emisie şi spectre de absorbţie .

### Spectre de emisie .

Cînd substanţa de studiat ( în stare gazoasă ,lichidă sau solidă ) se aduce la incandescenţă înradiaţiile emise se studiază la un spectroscop sau spectrograf se obţin spectre de emisie . Excitaţia se poate face în flacără , în arc electric , scînteie . In cazul acesta spectrele apar ca nişte linii luminoase pe fond întunecat .

Lichidele şi solidele incandescente dau spectre continui ,ce conţin radiaţii de toate ffecvenţele . Gazele dau spectre formate din mai puţine radiaţii - spectre de benzi şi spectre de linii. Spectrele de benzi caracterizează substanţele compuse-moleculele - iar spectrele de linii caracterizează atomii .

Spectre de absorbţie.

Acest tip de spectre apare cînd radiaţia continuă (lumina albă ce conţine radiaţii de toate lungimile de undă) este trecută printr-un strat absorbant de studiat. La spectroscop apar linii întunecate pe fond luminos. Ca şi în cazul spectrelor de emisie, spectrele de absorbţie pot fi spectre de benzi ( acaracteristice moleculelor) şi spectre de linii ( caracteristice atomului ) .

In mod obişnuit drept sursă primară cu spectru continuu pentru domeniul vizibil şi infraroşu se folosesc lămpi cu wolfram , craterul pozitiv al arcului electric , iar pentru ultraviolet lampa de hidrogen .

Pentru aceeaşi substanţă în spectrul de absorbţie apar întunecate ( pe fond luminos ) liniile sale care în emisie apar strălucitoare ( pe fond întunecat ).Acesta este fenomenul de inversiune a liniilor spectrale şi e explicat de faptul că la excitare optică , orice corp absorbe doar acele radiaţii pe care ar fi capabil să le şi emită în condiţii identice.

✓ Spectrul atomului de hidrogen .

Cel mai simplu spectru de emisie îl prezintă hidrogenul fiind şi elementul cu cel mai simplu atom - un proton şi un electron . Liniile sale spectrale se succed după o anumită regularitate care nu a putut fi explicată după ce s-a dat modelul atomic al lui Bohr.

In 1885 Balmer a dat o relaţie care corelează frecvenţa ( şi deci şi lungimea de undă ) liniei spectrale cu nişte termeni specifici $n_1$ şi $n_2$ .

Se notează $\nu'$ - numărul de unde pe cm de lungime.

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \lambda^{-1} \qquad \nu' = \frac{1}{\lambda} = R\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right]$$

$$n_1 < n_2$$

$n_1$ şi $n_2$ sînt numere întregi .

$\mathcal{R}/n_1$ - termen constant ,are valoare constantă pentru o serie spectrală şi ne indică seria ;

$\mathcal{R}/n_2$ - termen curent,pentru o serie are valoare variabilă şi ne indică linia dintr-o serie ;

R - constanta lui Rydberg cu valoarea 1o9.677,58 $cm^{-1}$

Spectrul atomului de hidrogen conţine 5 serii , fiecare serie fiind formată din mai multe linii .

Aceste serii nu au fost evidenţiate deodată ,

| Seria | Domeniul | $n_1$ | $n_2$ | Anul de identificare |
|---|---|---|---|---|
| Lyman | UV vid | 1 | 2,3,4,5,. | 1916 |
| Balmer | vizibil | 2 | 3,4,5,... | 1885 |
| Paschen | IR apropiat | 3 | 4,5,6,... | 19o8 |
| Brackett | IR depărtat | 4 | 5,6,7,... | |
| Pfund | IR depărtat | 5 | 6,7,8,... | |

Fiecare serie conţine mai multe linii , astfel seria Balmer conţine 8 linii la diferite valori ale lungimii de undă Calculîndu-se după relaţia de mai sus lungimea de undă la care ar trebui să apară linia s-a constatat că se obţin valori foarte apropiate ( tabel 2.1.)

Tabel 2.1.

Valorile observate şi calculate ale liniilor seriei Balmer ( $n_1$=2 ) .

| Linia | $n_2$ | $\lambda_{obs}$ (nm) | $\lambda_{calc.}$ (nm) |
|---|---|---|---|
| $H_\alpha$ | 3 | 656,2793 | 656,278o |
| $H_\beta$ | 4 | 486,1327 | 486,132o |
| $H_\gamma$ | 5 | 434,o466 | 434,o45o |
| $H_\delta$ | 6 | 41o,1738 | 41o,1735 |
| $H_\varepsilon$ | 7 | 397,oo75 | 397,oo74 |
| $H_?$ | 8 | 388,8o52 | 388,8o57 |
| $H_\eta$ | 9 | 383,5387 | 383,5397 |
| $H_\vartheta$ | 1o | 379,79oo | 379,791o |

Corelînd structura atomului dată de Bohr cu seriile spectrale ,putem explica mecanismul de apariţie al lor. Un atom de hidrogen cînd este excitat ( pentru a i se studia spectrul ,de exemplu) emite radiaţii . Energia de excitare face ca pe durate foarte scurte ( $10^{-7}$-$10^{-8}$ sec.) electronul de pe orbita $n_1$=1 să treacă pe orbite superioare cu n=2,3,4,.... La revenirea electronului pe orbita fundamentală se emit radiaţii ( observate ca linii spectrale). Cînd electronul revine de pe orbitele superioare pe prima orbită se obţine seria Lyman . Dacă electronul se întoarce pe orbita cu $n_1$=2 se obţine seria Balmer. Frecvenţa liniilor spectrale este proporţională cu diferenţa de energie dintre nivelele energetice între care are loc saltul electronului , deci :

$$E_n - E_1 = \Delta E = h\nu$$

Formarea seriilor spectrale se reprezintă cu ajutorul diagramei Grotrian ( fig. 2.9.)

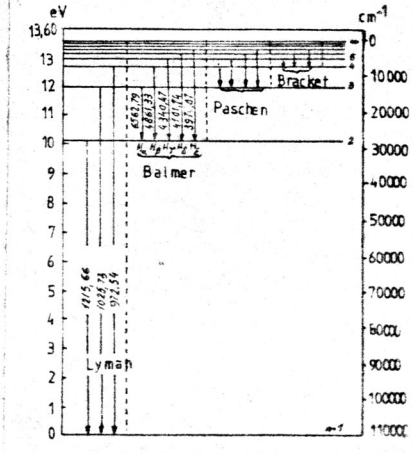



**Fig. 2.9. Diagrama Grotrian pentru atomul de hidrogen .**

In cazul atomului de hidrogen cel mai înalt nivel energetic e cel corespunzător îndepărtării totale a electronului ( a ionizării ) şi are valoarea de 13,6 eV .

## 2.2.5. Modelul atomic dat de Sommerfeld .

Dacă se analizează la un spectrograf cu putere mare de rezoluţie , spectrul atomului de hidrogen , se constată că fiecare linie spectrală este formată din mai multe linii foarte apropiate ( structură fină) . Acest fapt dovedeşte că în atom există mai multe nivele energetice decît prevede teoria lui Bohr , deci numărul cuantic principal n , nu este suficient pentru a explica complexitatea spectrelor .

A. Sommerfeld în 1915 a încercat să explice structura fină a liniilor spectrale admiţînd că electronii se mişcă în jurul nucleului şi pe orbite eliptice ( fig.2.1o.) nu numai pe orbite circulare . Pentru o valoare a lui n electronii se mişcă pe un cerc şi n-1 elipse .

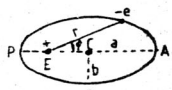



Fig. 2.1o.
Orbită eliptică .

Orbita circulară se caracterizează prin rază ( cu valoare constantă) şi unghiul $\varphi$ variabil care precizează poziţia electronului .

Orbita eliptică se caracterizează printr-o semiaxă mare (a) şi o semiaxă mică (b) .

Nucleul se află aşezat în unul din focarele elipsei. In cazul mişcării electronului pe elipsă variază atît raza vectoare ( de la $r_{min.}$ la $r_{max.}$) cît şi unghiul $\varphi$ . Pentru aceeaşi valoare a lui n , semiaxa mare a elipsei este numeric egală cu raza cercului .Orbitele eliptice trebuie şi ele să îndeplinească condiţia de staţionaritate .

Se ştie că pentru o traiectorie oarecare momentul cinetic este dat de produsul :

$$\vec{p} = \vec{mv} \cdot \vec{r}$$

şi este un vector perpendicular pe v şi r deci pe planul traiectoriei ( orbitei) .

Condiţia de cuantificare pentru orbita circulară se poate scrie şi :

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = nh \qquad \text{sau}$$

$$p_\varphi \oint d\varphi = nh \qquad \text{de unde}$$

$$p_\varphi = mvr = n\frac{h}{2\pi}$$

In cazul orbitelor eliptice apar două variabile, r şi $\varphi$, deci vor fi staţionare numai acele orbite care vor îndeplini condiţiile :

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi \, d\varphi = n_\varphi h$$

$$\int_{r_{min.}}^{r_{max}} p_r d_r = n_r h$$

unde : $n_\varphi$ - număr cuantic azimutal , iar $n_r$ - număr cuantic radial .

Sumacelor două numere cuantice :

$$n_\varphi + n_r = n$$

Se numeşte număr cuantic principal în care :

$$n = 1,2,3,..... n$$

Se obişnuieşte a se lucra cu alt număr cuantic -l- numit <u>număr cuantic azimutal,orbital</u> sau <u>secundar</u> , care este corelat cu $n_\varphi$ :

$l = n_\varphi - 1$ şi ia valorile $l = o,1,2,.....(n-1)$

Deci momentul cinetic orbital al electronului pe orbita eliptică este dat de relaţia :

$$p_\ell = l \frac{h}{2\pi}$$

In acelaşi timp , numărul cuantic secundar determină şi raportul dintre semiaxele elipsei ( excentricitatea elipsei )

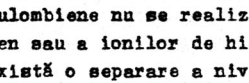
$$\frac{a}{b} = \frac{n}{n_\varphi} = \frac{n}{l+1}$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| n=1 ; | l =0 | $\frac{a}{b} = \frac{1}{1}$ | a = b | traiectorie circulară |
| n=2 ; | l =0 | $\frac{a}{b} = \frac{2}{1}$ | a = 2 b | traiectorie eliptică |
| | l =1 | $\frac{a}{b} = \frac{2}{1+1} = \frac{2}{2}$ | a=b | traiectorie circulară |
| n=3 | l =0 | $\frac{a}{b} = \frac{3}{1}$ | a = 3b | traiectorie eliptică |
| | l =1 | $\frac{a}{b} = \frac{3}{2}$ | 2a = 3b | traiectorie eliptică |
| | l = 2 | $\frac{a}{b} = \frac{3}{3}$ | a = b | traiectori circulară |

In concluzie , Sommerfeld admite că electronii se mişcă în jurul nucleului pe traiectorii circulare şi pe traiectorii eliptice. Pentru o valoare dată lui n există o traiectorie circulară şi (n-1) traiectorii eliptice coplanare . Nucleul se află în centrul cercului care coincide cu unul din focarele tuturor elipselor . Toate orbitele cu acelaşi n au aceeaşi valoare pentru semiaxa "a" şi pentru energia E şi formează o familie sau un strat iar electronii respectivi un înveliş .

Energia E a electronului depinde numai de valoarea lui n - numărul cuantic principal -. Cele (n-1) subnivele determinate de valorile numărului cuantic secundar "l" au aceeaşi energie şi şi se numesc stări degenerate .

Degenerarea dispare cînd atracţia nucleului asupra electronului nu este perfect coulombiană şi cînd atomul este introdus într-un cîmp electric sau magnetic perturbator . Cîmpuri perfect coulombiene nu se realizează decît în cazul atomului de hidrogen sau a ionilor de hidrogenoizi. In cele mai multe cazuri există o separare a nivelelor - de exemplu:




## 2.2.6. Proprietăţi magnetice ale atomilor . Momentul magnetic orbital .

Electronul în mişcarea sa pe orbită echivalează cu un mic curent electric circular ,care creează un cîmp magnetic . Dinn această cauză atomul capătă proprietăţi magnetice .Momentul magnetic caracteristic acestui cîmp se notează cu $\mu_l$ şi se numşete moment magnetic orbital. Este reprezentat printr-un vector parpendicular pe planul orbitei electronice. Momentul magnetic orbital este coliniar cu momentul cinetic orbital . $\vec{p_l}$ , dar de semn opus ; el este deasemenea o mărime cuantificată , fiind un multiplu întreg al magnetonului Bohr $\mu_o$

$$\vec{\mu_l} = l\,\mu_o \quad \text{în care} \quad \mu_o = \frac{eh}{4\pi m_o c} = 9{,}273 \cdot 10^{-21}\ \text{erg.G}^{-1}$$

Cuantificarea în spaţiu .

Dacă se studiază spectrul unui atom introdus într-un cîmp magnetic exterior , se observă că liniile sale spectrale se scindează ,deci apar mai multe nivele energetice şi mai multe posibilităţi de tranziţii electronice.

Intr-un cîmp magnetic exterior ( fig. 2.11.) momentul magnetic propriu al electronului interacţionează cu acesta şi drept efect ,orbitele electronice suferă diferite înclinaţii faţă de direcţia H -intensitatea cîmpului .

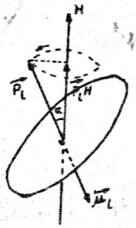



Fig.2.11.
Orientarea momentului cinetic orbital $\vec{p_l}$ într-un cîmp magnetic exterior H .

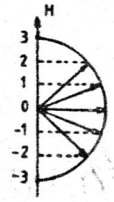



Fig.2.12.
Orientările posibile ale lui $\vec{p_l}$ faţă de cîmpul H, pentru l = 3 .

Unghiurile de înclinaţie a orbitelor nu au orice valoare ci numai valori cuantificate .Apare deci o a treia condiţie de cuantificare şi anume : proiecţia momentului cinetic orbital pe direcţia cîmpului perturbator trebuie să fie o mărime cuantificată , deci un multiplu întreg $h / 2\pi$ .

Din fig. 2.11. se vede că :

$$\vec{p_l} \cos\alpha = m \frac{h}{2\pi} \quad , \text{ dar}$$

$$\vec{p_l} = l \frac{h}{2\pi}$$

$$l \frac{h}{2\pi} \cos\alpha = m \frac{h}{2\pi}$$

$$l \cos\alpha = m$$

$$\cos\alpha = \frac{m}{l}$$

Deci cosinusul unghiului de înclinare al orbitei electronice e un raport dintre două numere cuantice ; l - numărul

cuantic secundar şi m - număr cuantic magnetic . Cum cos nu poate lua valori decît între -1 şi +1 , urmează că numărul cuantic magnetic m nu poate lua valori decît cuprinse între 1- şi + 1 .

$$m = -l \ldots\ldots -l, 0, +l, \ldots\ldots +l$$

Deci orbita eliptică electronică ,într-un cîmp perturbator H , va avea 2l+1 orientări distincte ( fig.2.12.).

Cînd atomul se află înafara unui cîmp magnetic toate nivelele cu acelaşi l au aceeaşi energie - sînt degenerate. Cînd apare un cîmp magnetic , nivelele cu aceeaşi valoare pentru l se descompun în 2l+1 subnivele fiecare cu număr cuantic magnetic diferit . Electronii în aceste stări au valori diferite ale energiei .

### 2.2.7. Spinul electronic.

Dacă se studiază spectrul unui atom cu ajutorul unui spectroscop cu putere mare de rezoluţie se observă că fiecare linie spectrală este formată din mai multe linii foarte apropiate (structura fină a liniilor spectrale) .

In 1925 G.E. Uhlembeck şi S. Goudsmit au presupus că electronul are pe lîngă mişcarea de revoluţie în jurul nucleului şi o mişcare de rotaţie în jurul propriei axe. Această mişcare se numeşte mişcare de spin . Apare deci un moment cinetic de spin : $\vec{p_s} = s \frac{h}{2\pi}$ , în care s se numeşte număr cuantic de spin şi are valoarea 1/2

Spinul electronic generează un moment magnetic de spin $\vec{\mu_s}$ proporţional cu momentul cinetic $\vec{\mu_s} = 2 s \mu_o$ .

Proiecţia momentului propriu pe direcţia cîmpului exterior H este şi ea o mărime cuantificată :

$$\vec{p_s} = m_s \frac{h}{2\pi}$$

unde $m_s$ este număr cuantic magnetic de spin şi s ia două valori $\pm$ 1/2 .

### 2.2.8. Revedere asupra numerelor cuantice şi corelaţiile dintre ele.

Starea unui electron din învelişul electronic este caracterizată de patru numere cuantice :

- număr cunatic principal $n = 1,2,3,\ldots\ldots n$
- număr cuantic secundar $l = 0,1,2,\ldots\ldots n-1$
- număr cuantic magnetic $m = -1 \ldots 0 \ldots +1$
- număr cuantic magnetic de spin $m_s = \pm 1/2$

Numărul cuantic principal - n - indică stratul electronic sau nivelul electronic care se află la aceeaşi distanţă medie de nucleu .Fiecare nivel poate avea $2n^2$ electroni şi se notează astfel :

| | | |
|---|---|---|
| n = 1 | nivelul | K |
| n = 2 | " | L |
| n = 3 | " | M |
| n = 4 | " | N |
| n = 5 | " | O |
| n = 6 | " | P |
| n = 7 | " | Q |

Deasemenea el ne indică şi cîte cuante de acţiune valorează momentul cinetic orbital al orbitei staţionare : ( $mvr = n \frac{h}{2\pi}$ ) .

Numărul cuantic secundar - l - determină numărul şi forma subnivelelor ( substraturilor ) din acelaşi nivel (formă circulară sau eliptică ) .

Notaţia subnivelelor este :

| | | |
|---|---|---|
| l = 0 | subnivelul | s |
| l = 1 | " | p |
| l = 2 | " | d |
| l = 3 | " | f |

Deasemenea numărul cuantic secundar ne indică cîte cuante de acţiune valorează momentul cinetic orbital ($\vec{p_l} = l \frac{h}{2\pi}$)

Numărul cuantic magnetic - m - ne indică orientările posibile ( 2l + 1 ) ale orbitelor electronice într-un cîmp magnetic perturbator H. El ia valori cuprinse între - l şi +l şi ne arată că unghiurile de înclinaţie ale orbitelor faţă de direcţia H sînt mărimi cuantificate .

Numărul cuantic de spin - s - şi numărul cuantic magnetic de spin - $m_s$ - ne indică că electronul se roteşte şi în jurul propriei axe . In acelaşi timp ,mişcarea în jurul propriei axe poate să fie în acelaşi sens cu mişcarea de revoluţie din jurul nucleului sau în sens invers . Aceste numere au valorile :

$s = \frac{1}{2}$ iar $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Calcularea numărului maxim de electroni de pe straturi şi substraturi se face cu ajutorul acestor 4 numere cuantice. precum şi cu ajutorul relaţiei : $N = 2n^2$

Tabel 2.2.

Corelaţia dintre numele cuantice

| n | l | m | $m_s$ | Numărul maxim de electroni pe substrat | Numărul maxim de electroni pe strat | Notaţia stratului |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2(s) | 2 | K |
| 2 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2(s) | 8 | L |
| | 1 | -1,0,+1 | $3(\pm\frac{1}{2})$ | 6(p) | | |
| 3 | 0 | 0 | $\pm\frac{1}{2}$ | 2(s) | | |
| | 1 | -1,0,+1 | $3(\pm\frac{1}{2})$ | 6(p) | 18 | M |
| | 2 | -2,-1,0,+1,+2 | $5(\pm \frac{1}{2})$ | 1o(d) | | |
| 4 | 0 | 0 | $\pm \frac{1}{2}$ | 2(s) | | |
| | 1 | ,-1,0,+1, | $3(\pm \frac{1}{2})$ | 6(p) | | |
| | 2 | -2,-1,0,+1,+2 | $5(\pm \frac{1}{2})$ | 1o(d) | 32 | N |
| | 3 | -3,-2,-1,0,+1,+2,+3 | $7(\pm \frac{1}{2})$ | 14(f) | | |

## 2.2.9. Raze X . Spectre de raze X .

Razele X sînt radiaţii electromagnetice de aceeaşi natură ca şi lumina , dar de lungimi de undă mai mici ($\lambda$ = o,1-1o Å ). Dacă într-un tub de descărcări electrice în vid ,în calea razelor catodice ( fig. 2.13.) se aşează o placă metalică la un unghi de 45 ° ( anticatod ) perpendicular pe acesta se constată apariţia unor radiaţii cu proprietăţi deosebite. Ele au fost observate de Roentgen în 1895 şi necunoscînd natura lor le-a denumit raze X.

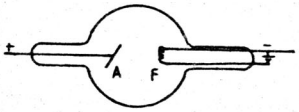



Fig. 2.13.
Tub de radiaţii X .

Proprietăţile lor sînt :

- ionizează gazele ;
- putere mare de pătrundere ;
- impresionează placa fotografică ;
- produc fluorescenţa unor substanţe ;
- frecvenţa ( lungimea de undă ) depinde de natura anticatodului .
- sînt de natură electromagnetică , cu frecvenţe mari şi lungimi de undă mici (o,1-10 Å ); difracţie,interferenţă.

S-au studiat spectrele acestor radiaţii şi informaţiile obţinute s-au putut corela cu structura învelişului de electroni şi cu poziţia elementului ( folosit ca anticatod ) în sistemul periodic .

Spectrul de raze X al unui element este complex şi e format din două categorii de radiaţii .

- Spectru continuu , care se termină brusc la o anumită frecvenţă - $\nu_{lim}$ - ce depinde de valoarea tensiunii aplicată la electrozi ; el nu depinde de natura anticatodului .

Spectru discontinuu - format din grupe de linii discrete a căror poziţie depinde de natura anticatodului .

Acest spectru discontinuu ,caracteristic ,a fost studiat de H. Moseley (1913) pentru 38 elemente , de unde a constatat că e format din serii de linii asemănătoare aşezate însă la frecvenţe diferite .Frecvenţa aceleaşi linii ( $K_\alpha$ , $K_\beta$ ) creşte paralel cu numărul atomic Z al elementului ( fig.2. 14. ) Moseley a dat şi o relaţie între $\nu$ şi Z .

$\sqrt{\nu'} = b\,(Z - a)$ unde

b şi a sînt nişte constante ce depind de tipul seriei (K,L.M.); a - constantă de ecranare.

Seriile au fost denumite K,L,M,N, iar liniile unei serii au fost notate $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \ldots$

Elementele cu $Z < 11$ nu prezintă spectru de raze X .

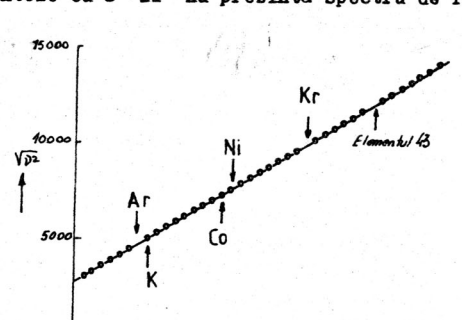

15000
10000
5000
√ν'
Kr
Ni
Ar
Co
K
Elementul 43
12 14 16 18 20 22 24 26 28 30 32 34 36 38 40 42 44 46 48 50
Mg Si S Ar Ca Ti Cr Fe Ni Zn Ge Se Kr Sr Zr Mo Ru Rd Cd Sn
Numarul atomic Z

Fig. 2.14.

Relaţia între $\nu'$ al liniei $K_\alpha$ şi Z al unor elemente.

Spectrul elementelor cu $11 < Z < 29$ conţine numai seria K . In spectrul elementelor cu $Z > 29$ apar pe rînd şi seriile L,M,N,etc.

Elementele gazoase nu dau spectre de raze X căci nu se pot construi din ele anticatozi solizi .

Din relaţia lui Moseley s-au tras o serie de concluzii preţioase cu privire la importanţa lui Z - numărul atomic al unui element - şi poziţia elementului în sistemul periodic . Moseley a calculat valorile lui Z pentru multe elemente şi a verificat concordanţa cu valorile date de Mendeleev.

Deasemenea a prevăzut poziţia unor elemente necunoscute atunci precum şi justeţea inversiunii în tabel a poziţiei unor elemente : Ar-K , Co-Ni ,Te-I .

S-a determinat de asemenea că în perioada cu n=1 nu există decît două elemente ,iar în grupa lantanidelor există 14 elemente;s-a prevăzut existenţa următoarelor elemente : Ga,Sc,Ge,Hf,Ta,Re.

Mecanismul de formare a radiaţiilor X este (Kossel,1914) :

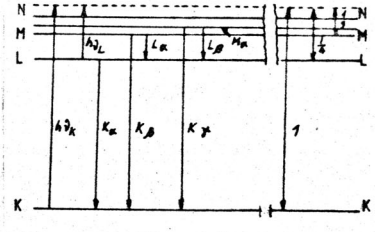



Fig. 2.15.
Tranziţii electronice însoţite de emisie de raze X .

Electronii din fasciculul catodic bombardează anticatodul pătrunzînd în interiorul învelişului electronic. De aici, datorită energiei mari transmise de ele, se expulzează un electron care părăseşte învelişul electronic (ionizare internă ) .
In locul acestuia vine un alt electron de pe un nivel superior , iar diferenţa de energie dintre cele două nivele se emite sub formă de radiaţie X .
Dacă în acest proces se îndepărtează un electron de pe nivelul K apare seria K ; dacă se îndepărtează un electron de pe nivelul L apare seria L . Fiecare serie e formată din mai multe linii în funcţie de tranziţiile electronice . Astfel :

$K_\alpha$ ia naştere prin tranziţia L $\longrightarrow$ K ; $K_\alpha$ -dublet
$K_\beta$ ia naştere prin tranziţia M $\longrightarrow$ K ; $K_\beta$ -triplet
$K_\gamma$ ia naştere prin tranziţia N $\longrightarrow$ K

Spectrele de raze X nu apar în absorbţie ci numai în emisie şi nici nu variază periodic ca spectrele optice .
Spectrele de raze X ascultă de o lege asemănătoare celei pentru spectre optice :

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) (Z - a)^2$$

unde :

R - constanta lui Rydberg

Z - numărul atomic al elementului

$n_1$ şi $n_2$ - numele cuantice ale nivelelor între care are loc tranziţia

a - constantă de ecranare ce indică efectul de micşorare a atracţiei nucleare de către electronii straturilor interioare ce se interpun între nucleu şi electronul expulsat. Pentru seria K a = 1 iar pentru seria L a = 7,4 .

## 2.2.1o. Teoria mecanic-cuantică asupra structurii atomului .

Structura atomului după Bohr -Sommerfeld prezintă o serie de neajunsuri . Deşi s-a putut calcula energia diferitelor nivele electronice şi frecvenţa liniilor spectrale , nu s-a putut calcula intensitatea liniilor spectrale şi energia nivelelor atomilor multielectronici . Deasemenea această teorie nu putea explica de ce unii atomi nu posedă moment magnetic .După teoria Bohr-Sommerfeld cînd l=0 pentru nivelele cu n= 2,3,4,.. .. n , momentul magnetic are valori definite , $\mu \neq 0$ ( orbite eliptice ) ; în realitate s-a constatat că pentru stările l=0 totdeauna $\mu=0$ , deci atomul în aceste stări nu posedă moment magnetic ( deci apare simetrie maximă ) .

Se impunea deci elaborarea unei noi teorii asupra structurii atomului .

Spre sfîrşitul secolului XIX şi începutul secolului XX s-au descoperit cîteva fenomene care demonstrau caracterul dual al luminii - caracter de undă şi de corpuscul - . Astfel caracterul ondulatoriu se manifestă prin fenomenele de difracţie, de interferenţă ,iar caracterul corpuscular prin efectul fotoelectric , discontinuitatea spectrelor de emisie şi de absorbţie .

In acelaşi timp unele experienţe au dovedit că particule materiale (neutroni,electroni,atomi de hidrogen sau de heliu ) prezintă fenomenul de difracţie sau de interferenţă.

In 1924 L. de Broglie emite ipoteza că şi microparticulele materiale în mişcare ( atomice sau subatomice ) posedă caracter dublu : de particulă şi de undă - deci acest caracter dual este un fenomen general în microcosmos . In acest sens , fiecărei particule în mişcare i se asociază o undă -numită undă asociată sau undă de Broglie .

După teoria relativităţii orice particulă materială posedă o energie $E = mc^2$ ( Einstein ) .

Dacă acestei particule i se asociază o undă de frecvenţă $\nu$ atunci după Plank $E = h\nu$ (pentru foton) deci : $h\nu = mc^2$ , dar $\nu = \frac{c}{\lambda}$ , $mc^2 = \frac{hc}{\lambda}$ ; $mc = \frac{h}{\lambda}$ şi $\lambda = \frac{h}{mc}$ pentru foton .

Pentru microparticule ce se mişcă cu viteza v relaţia devine :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{dar} \quad mv = p \quad (\text{impulsul}) \quad \text{deci}$$

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Lungimea de undă a undei asociate este cu atît mai mare cu cît masa microparticulei este mai mică .

Se demonstrează că undele asociate se propagă cu o viteză u care este mai mare decît viteza luminii . $u > c$ ; se ştie că viteza de mişcare a oricărei particule materiale este $v \leq c$ . Undele de Broglie sînt unde de probabilitate - probabilitatea de a întîlni particula într-un anumit punct şi la un moment dat e dată de intensitatea ( pătratul amplitudinii ) undelor de Broglie .

Cu ajutorul relaţiei lui de Broglie se pot regăsi condiţiile de cuantificare date de Bohr. Dacă considerăm atomul de hidrogen ca pe un sistem de unde staţionare , trebuie ca lungimea orbitei electronice ( orbită staţionară ) să cuprindă un multimplu întreg de $\lambda$ . ( fig. 2.16.)

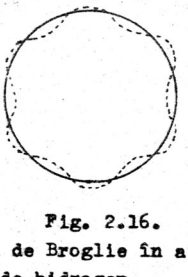


Fig. 2.16.
Unda de Broglie în atomul de hidrogen .

$$2\pi r = n\lambda \quad \text{dar} \quad \lambda = \frac{h}{mv}$$

$$2\pi r = n\frac{h}{mv} \quad \text{de unde}$$

$$mvr = n\frac{h}{2\pi} \quad (\text{primul postulat al lui Bohr})$$

Se regăseşte deci prima condiţie de cuantificare dată de Bohr pentru orbitele permise electronilor .

## Relaţia de nedeterminare ( incertitudine) .

Relaţia de incertitudine dată de W. Heisenberg în 1927 a fost folosită deasemenea la elaborarea unei noi teorii asupra structurii atomului .

Conform noilor concepţii noţiunea de traiectorie îşi pierde sensul pentru electron sau orice microparticulă . Un corpuscul atomic nu mai poate fi riguros localizat în spaţiu, poziţia lui putînd fi determinată cu o anumită nesiguranţă .

Heisemberg susţine că e imposibil de determinat concomitent şi cu precizie nelimitată atît poziţia cît şi viteza de deplasare a unui corpuscul atomic.

Dacă $\Delta x$ este eroarea de determinare a poziţiei şi

$\Delta p$ este eroarea de determinare a impulsului($p=mv$)

atunci :

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar \quad ; \qquad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

h - constanta lui Planck = $6,62.10^{-27}$ erg.s .

O precizie mare de determinare a poziţiei ( $\Delta x \to 0$ ) duce la o nesiguranţă totală în determinarea lui p ( $\Delta p \to \infty$) deci a vitezei de deplasare sau a frecvenţei undei asociate ( $\lambda = \frac{h}{mv}$ ) .

Localizarea precisă a poziţiei face ca viteza de deplasare să nu fie bine determinată.

### 2.2.11. Ecuaţia lui Schrödinger .

E. Schrödinger a tratat atomul ca un sistem de unde staţionare şi a dat ,pentru unda tridimensională asociată electronului , o ecuaţie de undă , numită ecuaţia lui Schröndinger (1926) şi care este ecuaţia funcdamentală a mecanicii ondulatorii . Ecuaţia de undă se prezintă în formă temporală şi atemporală .Forma care interesează este forma atemporală ( sau staţionară ) cînd microparticula se mişcă în cîmpuri de forţă independente de timp .

In elaborarea ecuaţiei sale , Schrödinger a aplicat ecuaţiile undelor din fizica clasică la undele asociate electronilor . Ecuaţia undei ( pentru sistemele macroscopice ) din fizica clasică este :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2\psi}{\lambda^2} \quad \text{unde}$$

$\lambda$ - lungimea de undă ; $\psi$ - amplitudinea vibraţiei în punctul caracterizat de coordonatele x,y,z.

Dacă se notează cu $\Delta\psi$ (laplacean ) :

$$\Delta\psi = \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \quad \text{se obţine}$$

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi^2\psi}{\lambda^2} \quad \text{dar} \quad \lambda = \frac{h}{mv} \text{ ,atunci}$$

$$\Delta\psi = -\frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2}\psi$$

$$E_t = E_c + V \quad \text{şi} \quad E_c = E_t - V$$

$$E_c = \frac{mv^2}{2} \quad \text{şi atunci} \quad mv^2 = 2E_c$$

Făcîndu-se înlocuirile se obţine :

$$\Delta\psi = -\frac{8\pi^2 m E_c}{h^2}\psi \quad \text{sau}$$

$$\Delta\psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - V)\psi$$

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - V)\psi = 0 \quad \text{sau}$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_t - V)\psi = 0 \quad \text{unde}$$

$\psi$ - amplitudinea undei asociate electronului ; m- masa electronului ; $E_t$ - energia totală a electronului ; V- energia potenţială a electronului .

In această ecuaţie sînt corelate caracteristicile corpusculare ale electronului ( date de m , $E_t$, V ) cu cele ondulatorii ( date de $\psi$ ) .Deasemenea se face o corelaţie între energia electronului cu poziţia sa în spaţiu - în învelişul electronic , pe un anumit nivel energetic .

Ecuaţia lui Schrödinger are soluţii reale , satisfăcătoare , numai dacă se dă energiei totale $E_t$ anumite valori, numite valori proprii . Aceste valori proprii sînt determinate de un număr întreg n care coincide cu numărul cuantic principal din teoria lui Bohr .

Valoarea energiei totale trebuie să satisfacă o relaţie asemănătoare celei date de Bohr :

$$E = -\frac{1}{n^2}\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2}$$

Aceste soluţii reale se numesc funcţii proprii şi sînt şi ele nişte ecuaţii care au soluţii reale şi finite cînd sînt folosiţi nişte parametri , n,l şi m a căror valori coincid cu numerele cuantice din teoria Bohr-Sommerfeld . Deci soluţiile acestor ecuaţii sînt de forma $\psi_{n,l,m}$ şi se numesc funcţii de undă orbitale ( sau orbitali ) şi definesc cîte o stare posibilă a electronului în învelişul electronic ,caracu-

terizată prin energia şi geometria ei .

Pentru fiecare valoare a lui $n$ , respectiv a energiei , corespund $n^2$ soluţii matematice ale ecuaţiei, adică $n^2$ funcţii de undă orbitale sau $n^2$ orbitali . Cînd n=1 , există o soluţie , deci un orbital ; pentru n=2 , există 4 orbitali ; patru n=3 există 9 orbitali , etc.

Aceste funcţii de undă , ca să fie soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger trebuie să mai satisfacă două condiţii : condiţia de normare şi condiţia de ortogonalitate .

Condiţia de normare .

Funcţia de undă $\Psi$ conţine în expresia ce o caracterizează numărul imaginar $i$ . Dacă se schimbă $i$ cu $-i$ se obţine funcţia de undă conjugată $\Psi^*$. Produsul $\Psi \cdot \Psi^*$ -echivalent cu pătratul amplitudinii , $\Psi^2$ - măsoară probabilitatea de a găsi particula în punctul considerat .Dacă notăm cu $dv$ elementul de volum , probabilitatea de a găsi particula la un moment dat în acest element de volum este dată de relaţia :

$$dP = \Psi \Psi^* dv = \Psi^2 dv$$

Pentru ca produsul $\Psi \Psi^*$ să reprezinte o probabilitate, funcţia de undă trebuie să satisfacă aşa zisa condiţia de normare :

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi \Psi^* dv = 1$$

Condiţia de ortogonalitate .

Dacă există două valori proprii $E_m$ şi $E_n$ , apar două funcţii proprii $\Psi_m$ şi $\Psi_n$ , care sînt soluţii independente ale ecuaţiei lui Schrödinger dacă satisfac relaţia ( sau condiţia de ortogonalitate ).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_m \Psi_n \, dv = 0 \quad \text{pentru} \quad m \neq n$$

Relaţia de mai sus ne arată că dacă un electron se află în starea cuantică $m$ el nu se poate găsi în acelaşi timp şi în starea cuantică $n$ .

Principiul suprapunerii stărilor.

Dacă $\Psi_1 , \Psi_2 , \Psi_3 \ldots \Psi_n$ sînt soluţii independente ale ecuaţiei lui Schrödinger , atunci orice combinaţie liniară de forma :

$$a_1\psi_1 + a_2\psi_2 + a_3\psi_3 + \ldots\ldots a_n\psi_n$$

satisface ecuaţia şi reprezintă deci o soluţie mai generală, iar : $a_1, a_2, \ldots\ldots a_n$ sînt constante care se pot determina din ecuaţia de normare .

In concluzie , mecanica cuantică înlocuieşte noţiunile de poziţie şi traiectorie precisă a electronului ,utilizate în mecanica clasică , cu noţiunile de probabilitate de existenţă a electronului . Cînd această probabilitate este înmulţită cu sarcina electronică se obţine densitatea de sarcină şi se măsoară prin $\psi^2$ . Densitatea de sarcină se mai numeşte şi nor electronic sau nor de sarcină .

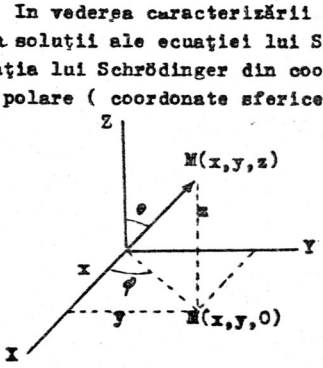
Funcţia de undă $\psi$ sau funcţia de undă orbitală ,se mai numeşte şi orbital , este dependentă de r şi poartă semnul + sau - . Norul electronic nu mai are semne căci e caracterizat de $\psi^2$ . Semnele + şi - sînt datorate semnelor funcţiei de undă care se schimbă în dreptul suprafeţelor nodale .

De multe ori se asimilează noţiunile de " nor electronic " , " nor de probabilitate " şi " orbital " .

Orbitalii nu au graniţe precise - norul electronic nu are contururi precise . Simetria unui orbital se obţine unind punctele cu 90 % densitate de sarcină cu 90 % din P ( P = probabilitatea de existenţă a particulei) .

## 2.2.12. Tipuri de orbitali .

In vederea caracterizării funcţiilor de undă orbitale ( ca soluţii ale ecuaţiei lui Schrödinger $\psi_{n,l,m}$ ) se trece ecuaţia lui Schrödinger din coordonate carteziene în coordonate polare ( coordonate sferice ) .




Se ştie că există relaţiile : $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$

$x = r \sin\theta \cos\varphi$

$y = r \sin\theta \sin\varphi$

$z = r \cos\theta$

unde :

r- distanţa nucleu-electron

$\theta$- unghiul format Oz cu r

$\varphi$- unghiul format de axa Ox şi proiecţia lui r în planul XOy .

In coordonate polare , cu ajutorul ecuaţiilor de mai

sus se obţine , pentru operaorul lui Laplace , expresia :

$$\Delta = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) +$$

$$+ \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

In acest caz ecuaţia lui Schrödinger ia forma :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} +$$

$$+ \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0$$

Se separă termenii în funcţie de cele trei variabile, r , $\theta$ şi $\varphi$ şi se obţin trei ecuaţii . Deci :

$$\psi_{r,\theta,\varphi} = R_{n,\ell}(r)\cdot\theta_{\ell,m}(\theta)\cdot\Phi_m(\varphi)$$

Se consideră funcţia de undă ca produs de două funcţii , una depinzînd de raza r ( funcţia radială ) şi alta depinzînd de unghiurile $\theta$ şi $\varphi$ ( funcţia polară ) deci :

$$\psi_{r,\theta,\varphi} = R(r)\,\mathcal{Y}(\theta,\varphi)$$

Funcţia radială R determină existenţa unor sfere nodale cu rază finită la care funcţia de undă se anulează ; funcţia de undă se anulează deasemenea şi la infinit . Sferele nodale sînt nişte zone pe care electronul le evită .La trecerea de la o sferă nodală la alta funcţia de undă îşi schimbă semnul . Numărul sferelor nodale este n-l dintre care una este la infinit ; deci în mod obişnuit numărul sferelor nodale este n-$\ell$-1 .

Funcţiile de undă $\theta$ şi $\varphi$ determină repartiţia unghiulară a norului electronic , deci simetria lui . Datorită acestui fapt apar şi alte zone nodale unde funcţia de undă se anulează .

Numărul şi poziţia suprafeţelor nodale ale funcţiei de undă $\psi$ este dat de numerele n,l şi m ( numerele cuantice).

Orbitale s .

Orbitalele s se caracterizează prin l=0 (număr cuantic secundar ) .In fiecare strat electronic, deci pentru fiecare n există o orbitală s (1s, 2s, 3s, ..ns) cu $\psi_{n00}$ .

Grafic , funcţia de undă caracteristică orbitalilor s se poate reprezenta în trei moduri :

a - dependenţa lui $\psi$ de r ;

b - dependenţa lui $4\pi r^2\psi^2$ de r ;

c - partea unghiulară (polară) a funcţiei de undă dependentă de $\theta$ şi de $\varphi$ .

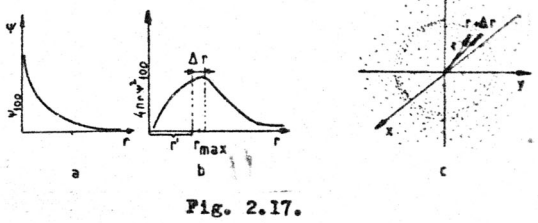



**Fig. 2.17.**

Distribuţia radială a funcţiei $\psi_{100}$ (a) , a densităţii de probabilitate radială (b) şi reprezentarea orbitalului 1 s (c)

Cînd n=1 , l=0 şi m=0 , orbitalul corespunzător $\psi_{100}$ se notează cu 1s .

Din primul tip de reprezentare se observă că funcţia de undă pentru orbitalul 1s nu-şi schimbă semnul .Reprezentînd $4\pi r^2\psi^2$ în funcţie de r se obţine o curbă cu un maxim la o distanţă $r \pm \Delta r$ de nucleu . Deci densitatea de sarcină este maximă nu la o distanţă finită de nucleu ci la $r \pm \Delta r$ - graniţele orbitalului nu sînt precise . Reprezentarea unghiulară a funcţiei de undă ( fig. 2.17.) ne indică o simetrie sferică . Probabilitatea maximă (P→90% ) de existenţă a electronului 1s se află pe o sferă de rază $r \pm \Delta r$ .

Cînd n = 2 , l= 0 m=0 , orbitalul $\psi_{200}$ este 2s . Din reprezentarea $\psi_{200}$ - r ( fig. 2.18.a.) se observă că funcţia de undă se anulează într-un punct , deci orbitalul posedă o suprafaţă nodală (r') .

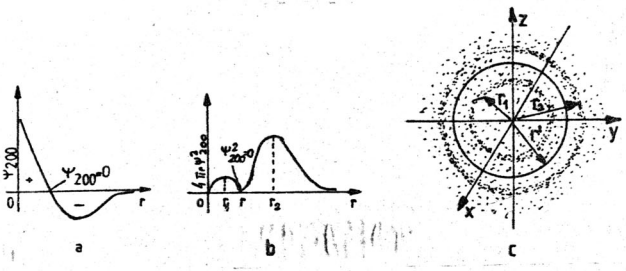



Fig. 2.18.

Distribuţia radială a funcţiei $\Psi_{200}$ (a) ,a densităţii de probabilitate radiale (b) şi reprezentarea orbitalului $\Psi_{200}$ (2s) (c) .

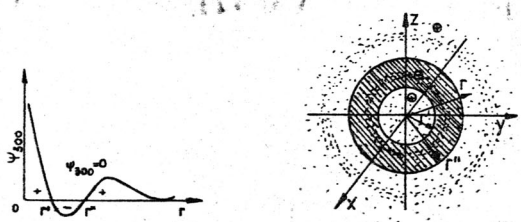



Fig. 2.19.

Distribuţia radială a funcţiei $\Psi_{300}$ şi orbitalul 3s

Din reprezentarea $4\pi r^2\Psi^2 - r$ se vede ( fig. 2.18.b) că densitatea de sarcină este maximă la o distanţă $r_2 \pm \Delta r$ de nucleu . In acelaşi timp , densitatea de sarcină are o valoare mai mare şi la distanţa $r_1$ faţă de nucleu ,ca şi cum electronul 2s ar petrece cîtva timp şi pe o sferă interioară, mai apropiată de nucleu . Reprezentarea grafică a părţii unghiulare a funcţiei de undă ne dă două sfere concentrice de rază aproximative $r_1$ şi $r_2$ .

Cînd n=3 ,l=0 ,m=0 - orbitalul $\Psi_{300}$ se notează cu 3s. Reprezentările grafice sînt date în fig. 2.19 . Orbitalul 3s are două suprafeţe la distanţa $r_3 \pm \Delta r$ de nucleu .

Orbitalele p .

Orbitalele p sînt caracterizate de numărul cuantic secundar l = 1 şi apar de la n = 2 . Fiecare strat electronic cu n ⩾ 2 conţine cîte ttrei orbitali p . Orbitalele p au simetrie axială , prezintă cîte doi lobi simetrici ,despărţiţi printr-un plan nodal . Reprezentînd grafic , ca în cazul orbitalelor s , dependenţa funcţiei $\psi$, a funcţiei $4\pi r^2\psi^2$ faţă de r , precum şi partea unghiulară a funcţiei de undă pentru orbitalul $\psi_{2,1(\pm o,1)}$ se obţinm curbele ( fig.2.2o.).

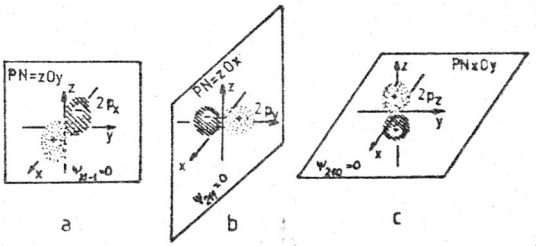



Fig.2.2o.

Distribuţia radială a funcţiei $\psi_{2,1(\pm1,o)}$ (a,b) şi orbitalii bilobari 2p cu planurile nodale corespunzătoare (c) .

Convenţional cei doi lobi ai orbitalilor p se dirijează de-a lungul axelor de coordonate x,y şi z căci s-a constatat că între cei trei orbitali există un unghi de 9o°.

Dacă direcţia cîmpului magnetic H coincide cu axa Z atunci :

| | | | |
|---|---|---|---|
| l = 1 | m = -1 | corespunde | $p_x$ |
| | m = 0 | " | $p_z$ |
| | m = +1 | " | $p_y$ |

Orbitalii 2p au doar o singură sferă nodală la infinit şi cîte un plan nodal ce trece prin nucleu .

Cînd n = 3 , l = 1 , m = $\pm$ 1,o orbitalii corespunzători se notează cu 3p .

Ca şi în cazul anterior există 3 orbitali p ,notaţi cu $3p_x$ , $3p_y$ şi $3p_z$ .

Aceşti orbitali au cîte un plan nodal şi cîte 2 sfere nodale : una la infinit şi una interioară ( fig. 2.21. ).

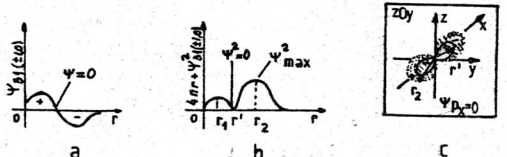



Fig. 2.21.

Dependenţa radială a lui $\psi_{3,1(\pm1,0)}$ (a) , a lui $\psi^2$ ( b) şi forma orbitalilor 3p (c) .

Orbitalii d.

Orbitalii d sînt caracterizaţi de numărul cuantic secundar l = 2 şi apar de la stratul cu n ≥ 3 .Fiecare strat n ≥ 3 conţine şi 5 orbitali d cu m = ± 2, ± 1,o .

Orbitalii d au simetrie tetralobară şi în mod convenţional se notează astfel :

$$d_{x^2-y^2} \quad , \quad d_{xy} \quad , \quad d_{yz} \quad , \quad d_{xz} \quad , \quad d_{z^2} \quad ,$$

Cînd atomul se află în cîmp magnetic slab patru din cei cinci orbitali d sînt nedeformaţi , dar al cincilea este deformat avînd o simetrie diferită ( fig. 2.22. ) .

Se consideră că orbitalul $d_{z^2}$ este rezultat prin contopirea orbitalilor $d_{z^2-x^2}$ şi $d_{z^2-y^2}$ din planurile ZOX şi ZOY .

Norul electronic se alungeşte de-alungul axei Z iar în planul XOY cei 4 lobi se transformă într-o anvelopă

Fiecare orbital d ( înafară de $d_{z^2}$ ) are cîte două planuri nodale . Orbitalul $d_{z^2}$ are o suprafaţă conică nodală .

Cînd direcţia cîmpului magnetic coincide cu axa Z , din expresiile funcţiilor proprii $\psi_{n,lm}$ ( deci $\psi_{3,2,m}$ ) se ajunge la :

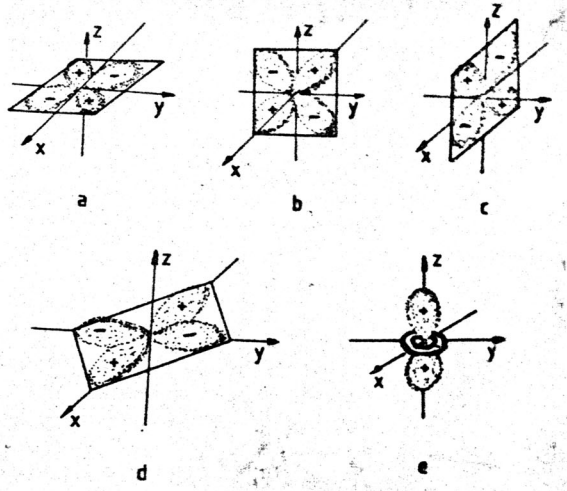



Fig. 2.22. Orbitalii tetralobari d .

$3d_{x^2-y^2}$ m = 2 ; $3d_{xz}$ m = -1

$3d_{xy}$ m = -2 ; $3d_{z^2}$ m = 0

$3d_{yz}$ m = 1

2.2.13. Succesiunea energetică a orbitalilor atomici.

Din curbele care ne dau variaţia funcţiei de probabilitate radială cu distanţa de la nucleu,se observă că orbitalii 2s, 3s,3p,3d,prezintă valori finite ale densităţii de sarcină şi la distanţe mai apropiate de nucleu; se poate trage concluzia că electronii din aceşti orbitali se află,pe timpuri foarte scurte, şi în zone mai apropiate de nucleu .In acest caz se spune că orbitalii atomici prezintă fenomenul de penetraţie.Acest efecta are influenţă asupra energiei orbitalilor atomici (fig. 2.23b )

In cazul atomului de hidrogen,dacă electronul se află într-un orbital oarecare,el suferă atracţia nucleului în intregime,căci nu mai există alţi electroni care să ecraneze sarcina nucleului.Orbitalii ce aparţin aceluiaşi număr cuantic principal au aceeaşi energie ,adică $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ (fig. 2.24 a )

In cazul atomilor polielectronici orbitalii ns,np,nd,nf au energii diferite datorităa atit efectului de penetraţie dife-

rit cît şi efectului de ecranare produs de electronii care se află plasaţi între nucleu şi electronul considerat. Slater a dat o relaţie de calcul pentru sarcina nucleară efectivă-$Z_{ef}$- ce reprezintă sarcina reală pe care o simte un electron periferic : $Z_{ef} = Z - \sigma$ în care $\sigma$ constantă de ecranare

Constanta de ecranare reprezintă micşorarea atracţiei electrostatice a sarcinii nucleare Z, pentru electronul considerat.

Slater împarte orbitalii atomici în funcţie de capacitatea lor de ecranare în grupuri de ecranare : 1s ,2s şi 2p, 3s şi 3p , 3d , 4s şi 4p , 4d , 4f , 5s şi 5p , etc.

Valorile constantei de ecranare se stabilesc conform regulilor date de Slater :

1. Contribuţia la ecranare a electronilor cu număr cuantic principal mai mare c a electronului cosiderat se neglijează.

2. Coeficientul de ecranare al fiecărui electron din acelaşi grup de ecranare cu electronul considerat este 0,35. Electronii din grupul 1s se ecranează cu coeficientul 0,30.

3, Electronii s şi p sînt ecranaţi cu coeficientul 0,85 de către fiecare electron dintr-un strat precedent (n-1) şi cu coeficientul 1 de fiecare electron din straturile mai adînci.

4. Electronii d sau f sînt ecranaţi cu coeficientul 1 de fiecare electron din grupurile de ecranare precedente.

Pentru stabilirea succesiunii energetice a orbitalilor atomici se calculează valoarea $Z_{ef}$ pentru fiecare tip de orbital. Electronul distinctiv se va aşeza în acel orbital pentru care $Z_{ef}$ are valoare mai mare, căci electronii din acest orbital sînt mai puternic atraşi de nucleu.

Se ştie că pînă la argon ,Z=18, electronul distinctiv se aşează pe rînd în orbitalii 1s, 2s, 2p, 3s, 3p. Teoretic, al 19-lea electron al potasiului ,Z=19, ar trebui să ocupe orbitalul 3d; în realitate acesta se aşează în orbitalul 4s.

$_{19}K[Ar]3d^{0}4s^{1}$ $\sigma_{3d} = 18.1 = 18$ $Z_{ef} = 1$

$\sigma_{4s} = 8.0,85+10.1 = 16,8$ $Z_{ef} = 2,2$

**Deci al 19-lea electron se aşează în orbitalul 4s căci**

$E_{4s} < E_{3d}$

$_{20}Ca[Ar]3d^{0}4s^{2}$ $\sigma_{3d} = 0,35+18 = 18,35$ $Z_{ef} = 1,65$

$\sigma_{4s} = 0,35+8.0,85+10 = 17,15$ $Z_{ef} = 3,85$

Al 20-lea electron se așează tot în orbitalul 4s

$_{21}Sc\ [Ar]\ 3d^1 4s^2$ $\quad \sigma_{3d} = 18.1 = 18 \quad Z_{ef} = 3$

$\sigma_{4s} = 0,35+9.0,85+10=18 \quad Z_{ef} = 3$

$E_{3d} = E_{4s}$ -el 21-lea electron se va așeza în orbitalul 3d

$_{22}Ti\ [Ar]\ 3d^2 4s^2$ $\quad \sigma_{3d} = 0,35 + 18 = 18,35 \quad Z_{ef} = 3,65$

$\sigma_{4s} = 0,35+10.0,85+10=18,85 \quad Z_{ef} = 3,15$

Deci $E_{3d} < E_{4s}$ - electronul distinctiv se așează tot în 3d

Dacă se reprezintă într-o diagramă nivelele energetice ale orbitalilor 3d și 4s pentru elementele cu Z=19-23 (fig. 2.23 a) se observă că pentru $Z < 21 \quad E_{3d} > E_{4s}$, pentru $Z = 21 \quad E_{3d} = E_{4s}$ și pentru $Z > 21 \quad E_{3d} < E_{4s}$ :

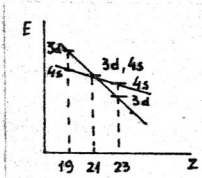



Fig.2.23 a

Inversarea succesiunii energetice a orbitalilor atomici

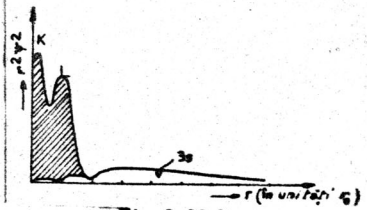



Fig.2.23.b.

Penetrația orbitalului 3s în straturile K și L .

Calcule asemănătoare arată o inversiune energetică similară între orbitalii 4d și 5s ( Rb-Y-Zr ) și 4f,5d și 6s (Cs-La-Hf).

In cazul atomilor multielectronici succesiunea energetică a orbitalilor atomici se modifică ,ea fiind :

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 6s...

Odată cu creșterea numărului atomic Z ,diferența de energie dintre orbitalii atomici devine din ce în ce mai mică,iar orbitalii cu același n au valori ale energiei tot mai coborîte (fig.2.24) și fig.2.25 )

La elementele cu Z≈100 ordinea energetică a orbitalilor atomici este ordinea teoretică : $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ .

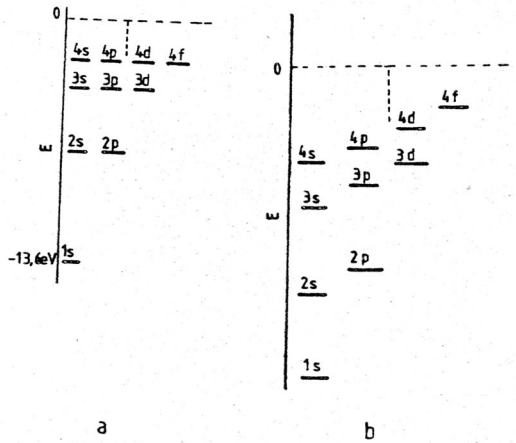



Fig. 2.24

Ordinea energetică a orbitalelor atomice :
a - la atomul de hidrogen ; b -la atomii plurielectronici

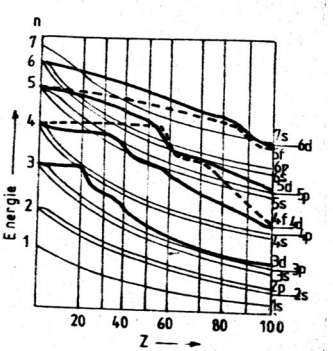



Fig. 2.25

Variaţia energiei orbitalilor atomici în funcţie de Z.

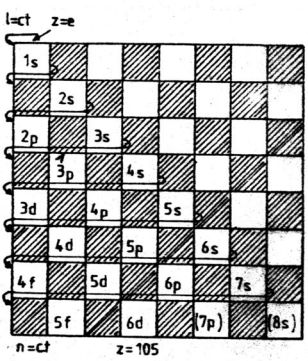



Fig. 2.26

Succesiunea ocupării OA folosind scheme dată de Goldanschi.

Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici .

In ocuparea cu electroni a diferiților orbitali atomici trebuiesc respectate o serie de reguli de maximă importanță : principiul construcției (principiul ocupării succesive a orbitalilor atomici ),principiul excluziunii al lui Pauli și regula lui Hund.

Principiul construcției arată că orbitalii atomici se ocupă în ordinea creșterii energiei (fig. 2.24 b și 2.25 ).Succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor atomici se mai poate determina și cu ajutorul regulii lui KleciKovski sau regula sumei n+l minime ; n este numărul cuantic principal iar l numărul cuantic secundar. Cînd suma n+l are valoare egală pentru doi orbitali,atunci se ocupă orbitalul cu n mai mic.

| | n + l | |
|---|---|---|
| 3d | 3 + 2 = 5 | |
| 4s | 4 + 0 = 4 | deci $E_{4s} < E_{3d}$ |
| 3d | 3 + 2 = 5 | |
| 4p | 4 + 1 = 5 | se ocupă orbitalul 3d |
| 4f | 4 + 3 = 7 | |
| 6s | 6 + 0 = 6 | deci $E_{6s} < E_{4f}$ |

Principiul excluziunii al lui Pauli,stabilește într-un orbital atomic nu pot exista mai mulți de 2 electroni cu spini antiparaleli,căci într-un atom nu pot exista doi electroni cu toate numerele cuantice identice.Ei trebuie să difere cel puțin prin valoarea numărului cuantic magnetic de spin-$m_s$.

Regula lui Hund se referă la ocuparea cu electroni a orbitalilor degenerați (p,d,f ) .In acest caz se ocupă cu cîte un electron cîte un orbital și apoi are loc dublarea, Așezarea electronilor cîte unul în fiecare orbital degenerat (3 electroni în p, 5 electroni în d ,etc ) necesită o energie mai mică decît gruparea în perechi de electroni.In felul acesta numai este necesară enregia de împerechere a electronilor.

In concluzie , electronii se așează în orbitalii atomici în straturi și substraturi în așa fel ca energia întregului sistem să fie minimă.

## 2.3. Corelaţia între structura învelişului de electroni şi poziţia elementului în sistemul periodic.

Fiecare element se poate obţine din precedentul prin adaosul unei sarcini nucleare şi al unui electron, numit electron distinctiv. Acest electron se aşează în acel orbital liber pentru care energia întregului sistem este minimă. Ţinînd seama de principiile de ocupare a orbitalilor atomici cu electroni, se poate construi învelişul de electroni al diferiţilor atomi; final se observă că elementele se aşează în grupele şi perioadele corespunzătoare tabelului periodic.

Perioada 1. -perioadă foarte scurtă, ce cuprinde 2 elemente şi la care se completează cu electroni stratul K :

$_1H \quad 1s^1$

$_2He \quad 1s^2$

Perioada 2. - perioadă scurtă ce cuprinde 8 elemente

$3 \leq Z \leq 10$ ; se completează stratul L

| | | | |
|---|---|---|---|
| $_3Li$ | $1s^2 2s^1$ | $_7N$ | $1s^2 2s^2 2p^3$ |
| $_4Be$ | $1s^2 2s^2$ | $_8O$ | $1s^2 2s^2 2p^4$ |
| $_5B$ | $1s^2 2s^2 2p^1$ | $_9F$ | $1s^2 2s^2 2p^5$ |
| $_6C$ | $1s^2 2s^2 2p^2$ | $_{10}Ne$ | $1s^2 2s^2 2p^6$ |

Perioada 3. - perioadă scurtă ce cuprinde 8 elemente

$11 \leq Z \leq 18$ ; se completează stratul M.

$_{11}Na \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ sau $_{11}Na\ [Ne]\ 3s^1$

$_{12}Mg\ [Ne]\ 3s^2$

$_{13}Al\ [Ne]\ 3s^2 3p^1$

.....

.....

$_{18}Ar\ [Ne]\ 3s^2 3p^6$

Perioada 4.- perioadă lungă ce cuprinde 18 elemente

$19 \leq Z \leq 36 \quad E_{4s} < E_{3d}$ , deci începe completarea orbitalilor 4s, apoi 3d.

$_{19}K\ [Ar]\ 4s^1$

$_{20}Ca\ [Ar]\ 4s^2$

$_{21}Sc\ [Ar]\ 3d^1 4s^2 \qquad E_{3d} = E_{4s}$

$_{22}Ti\ [Ar]\ 3d^2 4s^2 \qquad E_{3d} < E_{4s}$

.....

$_{24}Cr\ [Ar]\ 3d^5 4s^1$ - regula lui Hund

$_{25}Mn$ [Ar] $3d^5 4s^2$

.....

$_{28}Ni$ [Ar] $3d^8 4s^2$

$_{29}Cu$ [Ar] $3d^{10} 4s^1$ - regula lui Hund

$_{30}Zn$ [Ar] $3d^{10} 4s^2$ - începe completarea orbi-

$_{31}Ga$ [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$ talilor 4p

:::::::::::::::::::

$_{36}Kr$ [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Perioada 5. - perioadă lungă ce cuprinde 18 elemente

$37 \leq Z \leq 54$ ; se completează orbitalii 5s, 4d și 5p . $E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$

$_{37}Rb$ [Kr] $5s^1$

.....

.....

$_{54}Xe$ [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6$

Perioada 6. - perioadă foarte lungă ce cuprinde 32 elemente

$55 \leq Z \leq 86$ $E_{6s} < E_{4f}$

Această perioadă este foarte complexă căci cuprinde pe lîngă elementele s, p și d și elementele f (lantanidele sau elementele tranziționale interne )

$_{55}Cs$ [Xe] $6s^1$

.....

.....

$_{86}Rn$ [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$

Perioada 7. - perioadă foarte lungă și pînă în prezent incomplectă : $Z > 87$ . Ca și în perioada anterioară se completează cu electroni orbitalii 7s, 5f și 6d ; deci pe lîngă elemente s apar și elemente f (actinide ) precum și cîteva elemente d, obținute artificial.

$_{87}Fr$ [Rn] $7s^1$

.....

.....

$_{103}Lr$ [Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$

Următoarele elemente fac parte din cea de a patra serie de elemente tranziționale, a căror denumire a fost dată după numele diferiților

## SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Tabela 1–1

| | METALE | | | | | | | | | | | | NEMETALE | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | IA | | | | | | | VIII | | | IB | | | | | | | O |
| 1 | 1<br>H<br>1·00797 | IIA | | | | | | | | | | | IIIA | IVA | VA | VIA | VIIA | 2<br>He<br>4.003 |
| 2 | 3<br>Li<br>6·939 | 4<br>Be<br>9.012 | III B | IV B | V B | VI B | VIIB | | | | | IIB | 5<br>B<br>10.81 | 6<br>C<br>12·011 | 7<br>N<br>14.007 | 8<br>O<br>15·999 | 9<br>F<br>18·998 | 10<br>Ne<br>20·183 |
| 3 | 11<br>Na<br>22·989 | 12<br>Mg<br>24.312 | METALE TRANZIȚIONALE | | | | | | | | | | 13<br>Al<br>26.981 | 14<br>Si<br>28·09 | 15<br>P<br>30.974 | 16<br>S<br>32.064 | 17<br>Cl<br>35.064 | 18<br>Ar<br>35.453 |
| 4 | 19<br>K<br>39·102 | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.90 | 23<br>V<br>50.94 | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.71 | 29<br>Cu<br>63.54 | 30<br>Zn<br>65.37 | 31<br>Ga<br>69·72 | 32<br>Ge<br>72·59 | 33<br>As<br>74·92 | 34<br>Se<br>78·96 | 35<br>Br<br>79.909 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 5 | 37<br>Rb<br>85·47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91 | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.94 | 43<br>Tc<br>99 | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.91 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107·87 | 48<br>Cd<br>112.40 | 49<br>In<br>114.82 | 50<br>Sn<br>118·69 | 51<br>Sb<br>121·75 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126·90 | 54<br>Xe<br>131·30 |
| 6 | 55<br>Cs<br>132·91 | 56<br>Ba<br>137.34 | 57–71<br>La<br>138.91 | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.95 | 74<br>W<br>183.85 | 75<br>Re<br>186·23 | 76<br>Os<br>190·2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195·09 | 79<br>Au<br>196·97 | 80<br>Hg<br>200·59 | 81<br>Tl<br>204·37 | 82<br>Pb<br>207.19 | 83<br>Bi<br>208.98 | 84<br>Po<br>210 | 85<br>At<br>210 | 86<br>Rn<br>222 |
| 7 | 87<br>Fr<br>223 | 88<br>Ra<br>226 | 89<br>Ac<br>227 | | | | | | | | | | | | | | | |
| LANTANIDE | | | | 58<br>Ce<br>140.12 | 59<br>Pr<br>140·91 | 60<br>Nd<br>144.24 | 61<br>Pm<br>147 | 62<br>Sm<br>150.35 | 63<br>Eu<br>151.96 | 64<br>Gd<br>151·25 | 65<br>Tb<br>158.92 | | 66<br>Dy<br>162·51 | 67<br>Ho<br>164.93 | 68<br>Er<br>167.26 | 69<br>Tm<br>168.93 | 70<br>Yb<br>173.04 | 71<br>Lu<br>174.97 |
| ACTINIDE | | | | 90<br>Th<br>203·04 | 91<br>Pa<br>231 | 92<br>U<br>238·03 | 93<br>Np<br>237 | 94<br>Pu<br>242 | 95<br>Am<br>243 | 96<br>Cm<br>247 | 97<br>Bk<br>249 | | 98<br>Cf<br>251 | 99<br>Es<br>254 | 100<br>Fm<br>253 | 101<br>Md<br>256 | 102<br>No<br>253 | 103<br>Lr<br>257 |

cercetători seu a centrelor de cercetare unde au fost obținute.

Elementul Z=104 a fost obținut la Dubna în 1964 și a fost denumit Kurcestoviu -Ku- ; de asemenea el a fost obținut în 1969 la Berkeley (California) unde i s-a dat denumirea de Rutherfordiu -Rf- Este un element tranziționel -$6d^2$,omolog Hf.

Elementul Z=105 a fost obținut la Dubna în 1968 și i s-a dat denumirea de Bohriu sau Nielsbohriu - Ns.In 1970 a fost obținut și la Berkeley unde s-a denumit Hahniu - Ha sau Hn ; este un $d^3$,omolog cu Ta.

Elementul Z= 106 a fost obținut în anul 1974 atît la Dubna cît și la Berkeley ; are structură $6d^4$ și este omolog cu W.

Atît elementele transuranice $92 \leq Z \leq 103$ cît și elementele din cea de a patra serie de tranziție - 6d - sunoscute pînă în prezent,au fost obținute artificial prin diferite tipuri de reacții nucleare . De cele mai multe ori s-au obținut mai mulți izotopi ai aceluiași element. Izotopii cei mai stabili ai elementelor cu $Z > 102$ au timpul de înjumătățire foarte scurt(chiar de ordinul secundelor - $^{262}105$ $t_{înj.}$= 40 sec. , $^{263}106$ $t_{înj.}$= 0,9 sec. ) ceea ce face să fie greu de studiat.

Urmărind structura ultimului strat electronic,după poziția electronului distinctiv, elementele se pot grupa în patru blocuri ,și anume :

- blocul s ,cu structura electronică $ns^{1-2}$ ,ce cuprinde elementele gr. I A și II A ;
- blocul p , cu structura electronică $ns^2np^{1-6}$ ,ce cuprinde elementele gr,III A - VIII A ;
- blocul d, cu structura electronică $(n-1)d^{1-10}ns^{1,2}$ și cuprinde elementele tranziționale din grupele I B - X B ;
- blocul f , cu structura $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{1}ns^2$ și cuprinde elementele tranziționel interne (lantanidele -4f- și actinidele -5f- .

## 2.4. Nucleul atomic

Nucleul atomic ocupă o parte infimă din atom, aproximativ $10^{-15}$ din volumul atomului; diametrul său este de aproximativ $10^{-12}$-$10^{-13}$ cm. El are în schimb o densitate foarte mare, $10^{12}$-$10^{15}$ g/cm$^3$ şi o enormă densitate de sarcină pozitivă, $5.10^{18}$ C/cm$^3$

Experienţe lui Rutherford (difuzia particulelor $\alpha$) a dovedit existenţa nucleului şi a calculat aproximativ volumul său în raport cu volumul atomului. Lucrările lui Moseley au dovedit că sarcina pozitivă a nucleului atomic este un multiplu întreg de sarcini elementare şi caracterizează atomul unui element.

Radioactivitatea unor elemente a pus în evidenţă că nucleul este o particulă divizibilă, iar fenomenul de izotopie a demonstrat că în nucleu, pe lîngă particule pozitive există şi particule neutre.

In mod firesc s-a tras concluzia că nucleul este format din particule subatomice -protoni şi neutroni- numite nucleoni. Numărul total de nucleoni ne dă numărul de masă A, iar numărul de protoni ne indică numărul de ordine (atomic) Z. Deci numărul neutronilor este $N = A - Z$.

Speciile atomice (nuclizii) cu acelaşi Z dar cu A diferit se numesc izotopi (Soddy, 1912), de ex.: ${}_{1}^{1}H$, ${}_{1}^{2}H$, ${}_{1}^{3}H$ ; ${}_{8}^{16}O$, ${}_{8}^{17}O$, ${}_{8}^{18}O$.

Speciile atomice cu Z diferit şi acelaşi A se numesc izobari, de ex.: ${}_{18}^{40}Ar$ - ${}_{20}^{40}Ca$ ; ${}_{14}^{32}Si$ - ${}_{15}^{32}P$ - ${}_{16}^{32}S$ ; ${}_{6}^{14}C$ - ${}_{7}^{14}N$.

Speciile atomice cu acelaşi N şi cu Z diferit se numesc izotoni : ${}_{5}^{11}B$ - ${}_{6}^{12}C$ - ${}_{7}^{13}N$ ; ${}_{8}^{18}O$ - ${}_{9}^{19}F$ - ${}_{10}^{20}Ne$.

Cele mai multe elemente nu constau din atomi identici ci sînt amestecuri din doi sau mai mulţi izotopi. De aceea greutăţile atomice sînt în general numere fracţionare, care oglindesc proporţie relativă a izotopilor constituienţi.

Greutăţile atomice ale elementelor izotopice pure, precum şi ale izotopilor însăşi, nu sînt totdeauna numere întregi de unităţi atomice de masă. Se constată la toţi izotopii, şi chiar la nucleoni, mici abateri de la masa calculată. Masele atomice sînt totdeauna mai mici decît suma maselor protonilor, neutronilor şi electronilor.

Masa electronului este 0,000549 u.m., a protonului este 1,007276 u.m. iar a neutronului este 1,008665 u.m.

Neutronul este o particulă nestabilă : $n \longrightarrow e + p$

Dacă se face suma maselor electronului şi a protonului se obţine o valoare mai mică ( 1,oo7825 ) decît masa neutronului cu o,ooo84 u.m. Asemenea deficit de masă se numeşte defect de masă şi apare datorită emisiei de energie la transformarea mai sus amintită , conform relaţiei lui Einstein $E = mc^2$ .

Masa unui atom neutru,cu un nucleu compus din Z protoni , Z electroni şi N neutroni ar trebui să fie :

$$M = 1,oo7825\ Z + 1,oo8665\ N$$

In realitate masa determinată experimental este mai mică cu M ( defect de masă ) ce corespunde energiei ce se degajă la unirea celor Z protoni cu N neutroni , deci a energiei de legătură nucleare.

Pentru formarea izotopului $^{16}_{8}O$ defectul de masă este :

$$8 \cdot 1,oo7825 + 8 \cdot 1,oo8665 - 15,9994 = o,137\ u.m.$$

Defectul de masă în unităţi de energie este :

$o,137 \cdot 931,43 = 128$ MeV $\sim 3.1o^8$ Kcal /mol , care reprezintă energia de legătură a celor 16 nucleoni .

Dacă energia de legătură se împarte la numărul de nucleoni legaţi în nucleu , se obţine energia de legătură per nucleon ( $\frac{\Delta M}{A}$ ) care ne indică intensitatea cu care nucleonii se leagă între ei , deci indică şi stabilitatea nucleelor . Această energie de legătură variază de la nucleu la nucleu , crescînd în general progresiv cu numărul nucleonilor (tabel 2.4. )

Tabel 2.4.

Energia de legătură - $\Delta M$ / A - în MeV pentru cîteva elemente .

| Specia | $^{2}_{1}H$ | $^{4}_{2}He$ | $^{12}_{6}C$ | $^{16}_{8}O$ | $^{2o}_{1o}Ne$ | $^{48}_{22}Ti$ | $^{56}_{26}Fe$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\frac{M}{A}$ | 1,1o | 7,o6 | 7,66 | 7,96 | 8,o2 | 8,7o | 8,77 |

2.4.1. Particule elementare .

Astăzi se admite că nucleele sînt constituite numai din protoni şi neutroni .In acelaşi timp se cunosc transformările ce au loc în nucleu :

$$n \longrightarrow p + e^- \qquad \text{şi} \qquad p \longrightarrow n + e^+$$

Atît electronul ( $e^-$ ) cît şi protonul ( $e^+$ ) nu sînt preformaţi în nucleu ci iau naştere în momentul dezintegrării sau foarte puţin mai înainte .Se consideră că protonul şi neutronul sînt două stări diferite ,prin masă şi sarcină ,ale uneia şi aceleiaşi particule ,nucleonul .

Pozitronul - sau antielectronul are aceeaşi masă ca electronul dar cu sarcină pozitivă .

Mezonul $\pi$ (pion ) - are masă de 2oo ori mai mare decît masa electronului . Se prezintă în trei varietăţi : o specie neutră , una încărcată pozitiv şi una încărcată negativ .

Muonul sau mezonul $\mu$ - ia naştere prin dezintegrarea pionilor încărcaţi . Sînt şi ei încărcaţi pozitiv sau negativ după tipul de muon iniţial .

Neutrino - $\nu$ - particulă cu sarcină zero şi masă foarte apropiată de zero . Apare odată cu emisia $\beta$ deci din procesul : $n \rightarrow p + e^- + \nu$ .

Antiprotonul - particulă cu aceeaşi masă ca protonul dar încărcată negativ.

Antineutronul - particulă cu aceeaşi masă ca neutronul, neutră şi cu unele proprietăţi ( exemplu semnul momentului magnetic ) diferite de al neutronului .

### 2.4.2. Structura nucleului .

Nucleele atomice sînt aproximativ sferice,de rază r ce creşte cu numărul atomic A :

$$r = r_o \sqrt[3]{A} \qquad \text{unde}$$

$r_o = 1,4 - 1,5 \cdot 10^{-13}$ cm şi reprezintă acea rază pentru care densitatea scade la jumătate din valoarea pe care o are în centrul nucleului . Densitatea nucleului scade exponenţial de la centru la periferie .

Nu s-a putut dovedi experimental existenţa protonilor şi neutronilor ca particule distincte , ci , ca şi în cazul norului electronic din învelişul atomic , norul sarcinilor pozitive este delocalizat pe toţi nucleonii . Coeziunea dintre protoni şi neutroni se datoreşte forţelor intranucleare de atracţie care sînt considerate ca forţe de schimb; datorită lor nucleonii îşi schimbă caracterul cu o ffecvenţă de aprox. $10^{16} \cdot s^{-1}$ prin tranziţia sarcinilor pozitive de la un nucleon la altul .

Aceste forţe acţionează numai la distanţe foarte mici ( la contactul direct dintre nucleoni ) şi sînt cele mai tari forţe cunoscute ( de ordinul a 1 MeV ) .

In nucleu există nivele energetice distincte ,întocmai ca în învelişul electronic exterior.Asemenea electronilor , nucleonilor li se pot atribui funcţii de undă similare cu cele eelectronice , expresia lor matematică fiind tot ecuaţia lui Schrödinger.Soluţiile acestei ecuaţii corespund unor " orbitali nucleari ", caracterizaţi de aceleaşi numere cuantice , n,l,m,s ca şi orbitalii atomici .
Succesiunea straturilor nucleonice diferă de cele elctronice căci pe de o parte nucleonii se află în contact direct , iar pe de altă parte completările de straturi energetice privesc independent protonii şi neutronii .

S-a observat că straturile nucleonice se completează în ordine inversă nivelelor electronice .Ca şi în cazul nivelelor electronice apare o intercalare energetică a unor nivele din straturi diferite .

S-a observat că nucleele care au numărul de protoni Z sau numărul de neutroni A egal cu unul din numerele 2,8 , 2o , 28 ,5o , 82 sau 126 , numite " numere magice " au stabilitate şi abundenţă mare . Cînd un nucleu are atît Z cît şi A egale cu numerele magice , prezintă stabilitate deosebită şi se numeşte " nucleu dublu magic ".

- nuclee magice : 2o neutroni $^{39}_{19}K$

  5o neutroni $^{89}_{39}Y$ , $^{88}_{38}Sr$

  5o protoni $^{118}_{5o}Sn$ , $^{119}_{5o}Sn$

- nuclee dublu magice : $^{4}_{2}He$ , $^{16}_{8}O$ , $^{4o}_{2o}Ca$

In completarea straturilor nucleare se ajunge să se atingă numai primele trei numere magice (2,8 şi 2o).Celelalte numere magice teoretice (4o,7o,112,168,24o ) nu sînt atinse în realitate datorită intercalării altor nivele energetice din straturi superioare; se ajunge astfel ca straturilor superioare să le corespundă numerele magice 5o,82,126.

Ordinea energetică aproximativă a păturilor nucleonice este :

1s, 2p, 3d, 2s, 4f, 3p, 5g, 4d, 3s, 6h, 5f, 4p, .. etc.

# CAP. 3. LEGATURI CHIMICE .

## 3.1. Generalităţi .

Noţiunile de valenţă şi de legătură chimică se cunoşteau înainte de a se elabora o teorie asupra structurii atomilor . Atomii elementelor ( cu excepţia gazelor rare ) venind în contact între ei , îşi modifică învelişul exterior , se leagă unii de alţii , formînd agregate de atomi . Modificarea învelişului exterior al unui atom prin interacţiunea lui cu alţi atomi generează legătura chimică. Dacă un atom se leagă cu alţi atomi cu acelaşi Z , substanţa formată este elementară. Dacă atomii legaţi între ei au Z diferit se formează un compus chimic . Natura , modul de formare şi de rupere a legăturilor chimice a putut fi explicată numai după ce s-a dat o teorie asupra structurii atomilor .

Frankland ( 1853 ) şi A. Kekulé (1858) au dat denumirea de valenţă capacităţii de legare , de combinare a unui atom . Ea se exprimă printr-un număr şi indică forţa de legătură dintre atomii unui compus .

După ce N. Bohr a dat teoria sa asupra structurii atomilor s-a ajuns la concluzia că fiecare atom izolat are tendinţa de a-şi realiza configuraţia de gaz inert ce prezintă stabilitate deosebită . Această configuraţie se realizează prin modificarea învelişurilor electronice. Atomii ce alcătuiesc diferite substanţe au configuraţii electronice modificate faţă de atomii izolaţi .

In prezent , în funcţie de natura forţelor de legătură , se cunosc următoarele tipuri de legături :

- legătura ionică ;
- legătura covalentă ;
- legătura metalică .

Legătura covalentă prezintă şi un caz particular - legătura covalent-coordinativă sau legătura coordinativă . Intre moleculele deja formate sau între atomi lipsiţi de afinitate chimică , se mai pot stabili forţe slabe de legătură suplimentare :

- forţe Van der Waals
- legătura de hidrogen .

Una din cele mai importante şi mai fondate teorii asupra naturii legăturii chimice a fost teoria electronică.

Conform acestei teorii , orice legătură chimică rezultă din interacţiunea electronilor de valenţă în aşa fel încît să se ajungă la structură exterioară stabilă de dublet ( 2 electroni ) sau octet ( 8 electroni) . Aceste configuraţii ( de gaz rar ) pot fi atinse pe două căi :

- prin transfer de electroni ( formare de electrovalenţe );.

- prin punere în comun de electroni ( formare de covalenţe ) .

3.1.1.Legătura ionică sau electrovalentă .

Bazele acestei teorii le-a pus W. Kossel în 1916 . El a admis că în urma interacţiilor dintre unii atomi apare un transfer de electroni ,în urma căruia se formează ioni cu configuraţie stabilă de gaz rar :

$$Li^{\cdot} + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}: \longrightarrow Li^{+} + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}:^{-}$$

$$1s^2 2s^1 \qquad 1s^2 2s^2 2p^5 \qquad 1s^2 \qquad 1s^2 2s^2 2p^6$$

Aceşti ioni se atrag prin forţe de natură electrostatică realizîndu-se astfel legătura ionică. Valenţa ionică este dată de numărul electronilor cedaţi ( valenţa pozitivă) sau acceptaţi ( valenţa negativă ).La formarea ionilor se modifică învelişul electronic al atomului deci se modifică dimensiunile lui şi în consecinţă :

$$r_{cation} < r_{atom} < r_{anion}$$

In 1924 K. Fajans a dat o serie de reguli cu privire la tendinţa de transformare a atomilor în ioni :

1.- Un atom trece cu atît mai uşor în ion cu cît configuraţia electronică atinsă este mai stabilă.Configuraţiile electronice cele mai stabile sînt ,după cum s-a arătat de 2 şi de 8 electroni .

-Configuraţia de 2 electroni (heliu) : $Li^{+}$ ,$Be^{2+}$

-Configuraţie de 8 electroni : $O^{2-}$,$S^{2-}$,$F^{-}$,$Cl^{-}$,$Na^{+}$,$K^{+}$, $Mg^{2+}$,$Ca^{2+}$,$Al^{3+}$,$Sc^{3+}$ .

S-a constatat că pentru cationi există şi alte configuraţii electronice stabile , de exemplu :

- $d^{10}$ : $Cu^{+}$,$Ag^{+}$,$Au^{+}$,$Zn^{2+}$,$Cd^{2+}$,$Hg^{2+}$
- $d^{5}$ : $Mn^{2+}$ ,$Fe^{3+}$
- $f^{7}$ : $Eu^{2+}$ ,$Gd^{3+}$,$Tb^{4+}$

2.- Ionii monoatomici poartă un număr mic de sarcini, cationii poartă maxim trei sarcini pozitive ($Al^{3+}$,$Fe^{3+}$,$Cr^{3+}$) iar anionii maxim două sarcini negative ($O^{2-}$,$S^{2-}$ ).

3.- Stabilitatea ionilor formaţi este dependentă de dimensiunile atomilor din care provin. Atomii cu dimensiuni mici reţin puternic electronii stratului periferic şi formează uşor anioni şi mult mai greu cationi. In schimb atomii cu dimensiuni mari reţin slab electronii nivelului de valenţă şi formează mult mai uşor cationi decît anioni.

In perioade ,deci , scăzînd $r_a$ , tendinţa de formare a cationilor scade şi creşte tendinţa de formare a anionilor.

In grupe $r_a$ creşte şi tendinţa de formare a cationilor creşte , pe cînd tendinţa de formare a anionilor scade.

### 3.1.2. Legătura covalentă sau legătura atomică.

Bazele teoriei electronice a covalenţei au fost puse de N.G. Lewis (1916) şi I. Langmuir (1919) . Conform principiilor teoriei octetului , adoptată de ei , configuraţia stabilă se poate realiza şi prin punere în comun de electroni .

Cînd într-o moleculă biatomică ,fiecare atom pune în comun cîte un electron , se realizează o covalenţă simplă . Fiecare pereche de electroni reprezintă covalenţă :

H:H , :$\ddot{Cl}$:$\ddot{Cl}$: , :$\ddot{O}$::$\ddot{O}$: , :N:::N: , H:$\ddot{F}$:

Regula octetului se aplică numai elementelor aflate în perioada a doua . Pentru perioadele superioare numărul covalenţelor creşte .Totuşi covalenţa maximă este atinsă în puţini compuşi.

Corelînd poziţia elementului în sistemul periodic cu numărul covalenţelor apar nişte regularităţi şi anume :

- numărul covalenţelor formate de un element este egal cu " 8 minus numărul grupei " din care face parte elementul . Exemplu :

C - gr. IV A - $CH_4$ , $CF_4$ - 4 covalenţe 8-4=4
N - gr. V A - $NH_3$ , $NF_3$ -3 covalenţe 8-5=3
O - gr. VI - $H_2O$ , $F_2O$ - 2 covalenţe 8-6=2

- numărul covelenţelor creşte cu numărul perioadei (regula lui Sidgwick ) (tabelul 3.1. ) .

Tabel 3.1.

Corelaţia între numărul de covalenţe şi poziţia elementului în sistemul periodic .

| Nr. perioadei | Elemente | Nr.maxim de covalenţe | Exemple |
|---|---|---|---|
| n = 1 | $_1H$ | 1 | $H_2$ , HF , HCl |
| n = 2 | $_3Li$ - $_9F$ | 4 | $CH_4$,$NH_3$,$OH_2$,HF |
| n = 3-4 | $_{11}Na$ - $_{17}Cl$ | 6 | $PF_5$ ,$AsF_5$ ,$SF_6$ |
| | $_{19}K$ - $_{35}Br$ | | |
| n 5 | $_{37}Rb$ - $_{103}Lw$ | 8 | $IF_7$ , $OsF_8$ |

Legătura covalentă poate fi nepolară şi polară .

Legătura covelentă nepolară se formează între atomi identici ,perechea de electroni fiind la fel de puternic atrasă de ambii atomi ai moleculei (ex. $H_2$,$F_2$,$Cl_2$,$O_2$,$N_2$ )

Legătura covalentă polară se realizează între atomi diferiţi iar perechea de electroni de legătură este mai puternic atrasă de unul din atomi ; se formează astfel un dipol , unul din atomi căpătînd polaritate negativă iar celălalt polaritate pozitivă ( Ex. $^+HF^-$ , $^+HCl^-$ ) .

Atunci cînd perechea de electroni ce realizează covalenţa provine numai de la un atom , apare un caz special de legătură covalentă - legătura coordinativă -. Ea se realizează de obicei între un atom sau ion donor de electroni (D) şi un atom cu deficit de electroni ( A-acceptor): D:→A ,ex :

$$H_3N: + H^+ \rightarrow NH_4^+ \quad \text{sau} \quad \left[ H : \overset{H}{\underset{H}{N}} : H \right]^+ \quad \text{sau} \quad \left[ H - \overset{H}{\underset{H}{N}} \rightarrow H \right]^+$$

$$F^- + BF_3 \rightarrow \left[BF_4\right]^- \quad \text{sau} \quad \left[ F \rightarrow \overset{F}{\underset{F}{B}} - F \right]^-$$

Odată stabilită legătura coordinativă nu se deosebeşte de legătura covalentă . Acest tip de legătură se întîlneşte în combinatii de ordin superior- combinaţiile complexe-.

## 3.2. Factori ce influenţează natura legăturii chimice.

Natura legăturiler chimice ce se stabilesc între atomii unei molecule este dependentă de poziţia elementelor în sistemul periodic. Se ştie că elementele grupelor $I_A$, $II_A$ împreună cu elementele grupelor $VI_A$, $VII_A$ formează combinaţii ionice; elementele grupelor $IV_A$ - $VII_A$ formează combinaţii covalente. Deasemenea se cunoaşte că elementele tranziţionale la stări inferioare de oxidare formează compuşi ionici pe cînd la stări superioare de oxidare formează compuşi covalenţi .

Intr-un compus chimic legăturile ce se stabilesc nu sînt net covalente sau net ionice. Chiar în moleculele tipic covalente ($CH_4$, $CCl_4$, $NH_3$) legătura are caracter parţial ionic ( în $CH_4$ legătura C-H aproximativ 2,5 % caracter ionic ) .

Principalii factori care determină natura legăturii chimice sînt : energia de ionizare , afinitatea pentru electron , electronegativitatea , dimensiunile atomilor respectiv a ionilor .

### 3.2.1. Energia de ionizare ( I ) .

Energia de ionizare sau potenţialul de ionizare reprezintă energia ce se consumă pentru a îndepărta un electron ( sau mai mulţi ) dintr-un atom în stare gazoasă , spre a da naştere unui ion pozitiv . Se raportează de obicei la un mol atomic de element şi se măsoară în $Kcal.mol^{-1}$ sau eV/particulă ; 1 eV / particulă = 23,06 $Kcal.mol^{-1}$ .

Energia de ionizare scade odată cu coborîrea în grupă şi creşte odată cu trecerea în perioadă de la stînga la dreapta .

**Tabel 3.2.**

Energia de ionizare (I) a primului electron pentru cîteva elemente ( Kcal/mol )

| Perioada/grupa | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Li 124 | Be 214 | B 191 | C 265 | N 334 | |
| 2 | Na 118 | Mg 175 | Al 141 | Si 187 | P 256 | |
| 3 | K 99 | Ca 141 | Ga 138 | Ge 182 | As 226 | |

Deci , odată cu coborîrea în grupă sarcina nucleară creşte ,efectul de ecranare a păturilor electronice este din ce în ce mai mare şi electronii de pe ultimul înveliş sînt mai uşor îndepărtaţi .

In aceeaşi perioadă , odată cu creşterea lui Z ,creşte şi atracţia electronilor periferici de către nucleu şi deci şi energia de ionizare creşte .

Din cele arătate mai sus se trage concluzia că electronii periferici ai metalelor alcaline sînt cei mai puţin reţinuţi , se îndepărtează cel mai uşor şi aceste elemente formează uşor ioni.

Gazele rare au cele mai mari energii de ionizare :

| | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|---|---|---|---|---|---|
| I (Kcal/mol) | 565 | 495 | 362 | 32o | 277 |

### 3.2.2. Afinitatea pentru electroni (A) .

Se numeşte afinitate pentru electroni energia care se degajă atunci cînd un atom (izolat în stare gazoasă ) acceptă un electron în stratul său de valenţă , tranformîndu-se în ion negativ .Ca şi energia de ionizare , afinitatea pentru electroni scade odată cu coborîrea în grupă şi creşte odată cu trecerea în perioadă de la stînga la dreapta .

Tabel 3.3.

Afinităţi pentru electroni (Kcal.mol$^{-1}$)

| Perioada/Grupa | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| | H<br>-17,2 | | | | |
| | | $(O^{2-})$ O<br>+168 | | | |
| | | | $(S^{2-})$ S<br>+8o | | |
| | | F<br>-79,5 | Cl<br>-83,2 | Br<br>-76,9 | I<br>-69,9 |

Deci halogenii sînt elementele care trec cel mai uşor în ioni negativi ,formînd deci combinaţii cu legături ionice.

### 3.2.3. Electronegativitatea .

Noţiunea de electronegativitate a fost introdusă de L. Pauling în 1931 . Electronegativitatea caracterizează capacitatea unui atom dintr-o moleculă de a atrage către sine electronii din legătura chimică .

Intr-o moleculă biatomică homonucleară densitatea norului electronic este distribuită simetric faţă de cele două nuclee . In moleculele heteronucleare, atomii fiind diferiţi crează cîmpuri electrostatice de intensitate diferită,încît norul electronic se distribuie cu probabilitate mai mare în jurul atomului care crează cîmpul mai puternic .In consecinţă unul din atomi se încarcă cu sarcină parţială negativă $(-\delta)$ iar celălalt cu sarcină parţială pozitivă $(+\delta)$. $A^{(-\delta)}B^{(+\delta)}$. Deci între cei doi atomi apare o legătură covalentă parţial ionică .Dacă valoarea $\delta$ se apropie de unitate,caracterul ionic al legăturii devine predominant , legătura devenind ionică .

Capacitatea unui atom de a atrage către sine în măsură mai mare sau mai mică norul electronic se determină cu ajutorul valorii energiei de formare a moleculelor ,a energiei de ionizare , afinităţii pentru electroni,sarcinii nucleare efective , etc. .

In prezent există 4 scări ale mărimii electronegativităţii elementelor : a- scara Pauling ; b- scara Mulliken ; c- scara Allred-Rochow ; d- scara Sanderson .

a) Metoda lui L. Pauling (1931) .

Pauling a evaluat valoarea electronegativităţii la unele elemente din valoarea energiei de formare a moleculelor .

Presupunem formarea moleculei AB din moleculele AA şi BB :

$$A + B = AB$$

$$AA + BB = 2AB$$

Deci $E_{AB} = 1/2 ( E_{AA} + E_{BB})$

Relaţia este valabilă pentru o moleculă cu legătură covalentă pură . Cum , în molecule,legătura nu e niciodată cu caracter covalent loo % , energia reală de formare va

avea altă valoare - $E'_{AB}$. Diferența $\Delta E = E_{AB} - E'_{AB}$ reprezintă energia suplimentară care corespunde deformării covalenței.

Pentru caracterizarea electronegativității Pauling a propus să se utilizeze niște mărimi relative raportate la standardul litiu -coeficienți de electronegativitate- $\chi_{Li} = 1$.

Pauling a dat relația : $|\chi_A - \chi_B| = 0,208\sqrt{\Delta E}$; $\Delta E$-Kcal/mol în care $\chi_A$ este valoarea cunoscută a electronegativității elementului A ; $\Delta E$ -diferența de energie.

b. - Metoda lui S.R.Mulliken (1934)

Mulliken a calculat valoarea electronegativității folosindu-se de valorile potențialului de ionizare și a afinității pentru electroni. El a dat relația :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad \text{sau} \quad \chi = \frac{I + A}{6,3}$$

cînd I și A se dau în eV

Valorile obținute de Mulliken concordă destul de bine cu cele obținute de Pauling

c. - Metoda dată de A.L.Allred și E.G.Rochow .

Această metodă definește electronegativitatea ca fiind forța de atracție F dintre nucleu și un electron aflat la distanță egală cu raza covalentă r :

$$F = \frac{e^2 . Z_{ef}}{r^2}$$

în care $Z_{ef}$= sarcina nucleară efectivă ; e = sarcina electronului ; r = raza calculată în cm.

In această concepție,s-a dat o relație care exprimă valorile lui $\chi$ în scara Pauling:

$$\chi = 0,359 \frac{Z_{ef}}{r^2} + 0,744$$

Electronegativitatea unui atom dintr-o moleculă se modifică mult cu condițiile în care atomul este legat de parteneri, de gradul de oxidare,de tipul de hibridizare,de numărul de coordinație ; de ex. $\chi_{Cr^{2+}} = 1,5$ , $\chi_{Cr^{3+}} = 1,6$ și $\chi_{Cr^{VI}} = 2,1$

Valoarea electronegativității scade odată cu creșterea numărului atomic Z -în grupa ; în perioade ea crește pe măsura creșterii valorii numărului atomic. In tabelul 3.4 sînt date valorile electronegativităților,în scara Pauling , pentru elementele din grupele A ale sistemului periodic.

Tabelul 3.4

Valorile electronegativităţilor elementelor grupelor A ale sistemului periodic (scara Pauling )

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| H | 2,1 | | | | | | | | | | | | | |
| Li | 1,0 | Be | 1,5 | B | 2,0 | C | 2,5 | N | 3,0 | O | 3,5 | F | 4,1 | |
| Na | 0,9 | Mg | 1,2 | Al | 1,5 | Si | 1,9 | P | 2,15 | S | 2,6 | Cl | 3,0 | |
| K | 0,8 | Ca | 1,0 | Ga | 1,6 | Ge | 1,9 | As | 2,1 | Se | 2,5 | Br | 2,9 | |
| Rb | 0,8 | Sr | 1,0 | In | 1,7 | Sn | 1,9 | Sb | 2,05 | Te | 2,3 | I | 2,65 | |
| Cs | 0,7 | Ba | 0,9 | Tl | 1,8 | Pb | 1,9 | Bi | 1,9 | Po | 2,0 | | | |
| 8 | | | | | | | | | | | | | | |

Elementele cu valori mici ale electronegativităţii sînt metale şi trec uşor în cationi ; elementele cu valori mari ale electronegativităţii sînt nemetale şi formează mai uşor anioni. Elementele cu caracter semimetalic au $X \backsim 2$ .

In general, elementele cu $X<2,1$ sînt metale iar cele cu $X>2,1$ sînt nemetale .Toate elementele tranziţionale au caracter metalic,deci au $X<2,1$. Lantanoidele şi actinoidele au $1,1<X<1,2$

Elementele reacţionează cu atît mai uşor cu cît diferenţa de electronegativitate dintre ele este mai mare . După cum s-a mai amintit în niciun compus chimic nu există legătură pur covalentă sau pur ionică.Există o corelaţie între gradul de ionicitate al legăturii şi $X_A - X_B$

Tabelul 3.5

Corelaţia dintre $\Delta X$ şi gradul de ionicitate al legăturii covalente.

| $\Delta X$ | % caracter ionic | $\Delta X$ | % caracter ionic | $\Delta X$ | % caracter ionic |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 1 | 1,2 | 30 | 2,2 | 70 |
| 0,4 | 4 | 1,4 | 39 | 2,4 | 76 |
| 0,6 | 8 | 1,6 | 47 | 2,6 | 82 |
| 0,8 | 15 | 1,8 | 55 | 2,8 | 86 |
| 1,0 | 22 | 2,0 | 63 | 3,0 | 90 |

Dacă $X_A = X_B$ şi au valori mari se formează legătură covalentă nepolară - $H_2$ ,$O_2$,$F_2$ ,$Cl_2$,etc.

$X_A = X_B$ şi au valori mici se formează legătură meta-

lică - Na,K ,Mg ,Ca , Al.

$X_A \neq X_B$ și cu valori mici se formează legătură covalentă polară - HF ,HCl , HJ; pentru valori mari se formează legătură ionică.

In general, dacă $X > 1,8 - 1,9$ legătura este predominant ionică ; dacă $X < 1,8 - 1,9$ legătura este predominant covalentă. Unii autori clasifică legăturile chimice în funcție de valoarea în modul următor :

| | |
|---|---|
| $X \leq 0,5$ | legătură covalentă |
| $0,5 < X < 1,5$ | legătură covalentă cu caracter ionic |
| $1,5 < X < 2,0$ | legătură ionică cu caracter covalent |
| $2,0 < X < 3,0$ | legătură ionică |

Pauling a dat o relație care permite calcularea procentului de caracter ionic al unei legături covalente polare în funcție de diferența dintre electronegativitățile partenerilor :

$$i = 16\,(X_A - X_B) + 3,5\,|X_A - X_B|^2$$

Procentul de caracter ionic al legăturii covalente polare poate fi determinat atît din valoarea $\Delta X$ cît și cu ajutorul valorii dipolmomentului $\mu = e.d$ în care :

e -sarcina dipolului ; d -distanța dintre poli (cm) ; $\mu$ se măsoară în unități Debye - $1D = 1.10^{-18}$ ues.cm

Procentul de caracter ionic al unei legături covalente polare este dat de relația :

$$i = \frac{\mu_{exp.}}{\mu_{ionic}} \cdot 100$$

$\mu_{ionic}$ - dipolmomentul care l-ar avea asociația celor 2 atomi dacă ei ar fi ioni de sarcină +e și -e ($4,8.10^{-10}$ ues ) și s-ar afla la distanța de d cm.

Exemplu. Să se calculeze procentul de caracter ionic al legăturii din molecula de HCl.

$\Delta X = 3,0 - 2,1 = 0,9 \qquad i = 16.0,9 + 3,5.(0,9)^2 = 17,2$

$\mu_{exp.} = 1,03$ D ; $\mu_{ion.} = 4,8.10^{-10}.1,29.10^{-8} = 6,07$ D

$$i = \frac{\mu_{ex.}}{\mu_{ion.}} .100 = \frac{1,03}{6,07} .100 = 17; \quad i_{HCl} = 17\ \%$$

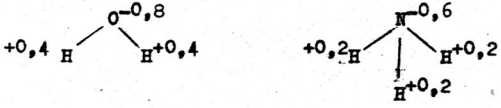
Valorile electronegativităților elementelor precum și procentele de caracter ionic al legăturilor ne ajută la determinarea valorilor $\pm\delta$ (sarcinile părțiale ) $A^{-\delta}B^{+\delta}$

$H_2O$ H-O $\Delta X = 3,5-2,1 = 1,4$ i = 40% ionic; $\pm\delta = 0,4$

$NH_3$ N–H $\Delta X = 3,05-2,1 = 0,95$ ; i = 20% ionic ; $\pm\sigma$ 0,2

$CH_4$ C–H $\Delta X = 2,5 - 2,1 = 0,4$ ; i = 5 % ionic ; $\pm\sigma$ 0,05

Deci, pentru aceste molecule, se pot scrie sarcinile parțiale ale atomilor :




Entalpia de formare a substanțelor este direct corelată de valorile electronegativităților elementelor partenere. Cu cît diferența $\Delta X$ este mai mare cu atît și entalpia de formare este mai mare ; de exemplu:

$1/2\ H_2 + 1/2\ F_2 \longrightarrow HF_{(g)}$ ; $\Delta H = -269$ KJ/mol; $\Delta X = 1,9$; i=45%

$1/2\ H_2 + 1/2 Cl_2 \longrightarrow HCl_{(g)}$; $\Delta H = -92,3$ KJ/mol; $\Delta X = 0,9$; i=17%

$1/2\ H_2 + 1/2 Br_2 \longrightarrow HBr_{(g)}$; $\Delta H = -35,1$ KJ/mol; $\Delta X = 0,7$; i=11%

$1/2\ H_2 + 1/2 I_2 \longrightarrow HI_{(g)}$ ; $\Delta H = +25,9$ KJ/mol; $\Delta X = 0,4$; i=5 %

### 3.2.4. Dimensiunea atomilor.

Un alt factor care determină natura legăturii chimice îl constituie dimensiunea atomilor. In general, atomii cu raze mici au tendință mai mare de a forma covalențe. Astfel, atomii elementelor perioadei n=2 formează compuși covalenți (Li, Be, B, C) pe cînd omologii lor formează compuși ionici ( Na, K, ..Mg, Ca..).

In, perioade, pe măsura creșterii numărului atomic Z crește tendința de a forma covalențe, căci raza atomică scade.

$NaCl$, $MgCl_2$ - compuși ionici

$AlCl_3$ , $SiCl_4$ - compuși covalenți

Cu cît raza cationului este mai mică și raza anionului este mai mare cu atît gradul de covalență al legăturii este mai mare ; $SiX_4$ , $TiX_4$ , $VX_5$ ( X fiind halogen ) sînt halogenuri covalente ( tabel 3.8 )

## 3.3. Legătura ionică .

### 3.3.1. Natura legăturii ionice. Energia de rețea.

După cum s-a mai amintit ,legătura ionică se stabilește între ioni de semn contrar , forțele de legătură fiind forțe de natură electrostatică. Pentru formarea ionilor pozitivi este necesară energia de ionizare I , iar pentru formarea ionilor negativi este necesară afinitatea pentru electron -A .

Studiind variațiile energiei de ionizare și a afinității pentru electron se constată că legături tipic ionice se găsesc în combinațiile formate de elementele grupelor $I_A$ și $II_A$ cu elementele grupelor $VI_A$ și $VII_A$ . Cu cît elementele se află mai depărtate de grupa gazelor rare ,cu atît ele formează combinații cu caracter mai puternic covalent.

Intr-o rețea cristalină ionică , între ionii de semn contrar aflați în nodurile rețelei ,se stabilesc forțe de atracție guvernate de legea lui Coulomb :

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \text{sau} \quad E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r}$$

Energia potențială de interacțiune dintre doi ioni este dată de relația :

$$E = -\frac{q_1 q_2}{r} K \quad ; \quad K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$$

In studiul cristalelor ionice , se consideră că ionii se comportă ca niște sfere cu rază bine determinată .La formarea unui cristal ionic apar nu numai forțe de atracție dintre ionii de semn contrar ci și forțe de repulsie între învelișurile electronice sau între ionii de același semn.

Pentru a evalua energia corespunzătoare formării unei rețele cristaline ionice se obișnuiește a se desface procesul în mai multe etape :

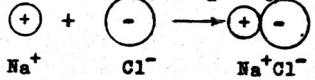
- formarea unei perechi de ioni ;
- formarea a două perechi de ioni ;
- formarea agregatului cristalin din n perechi de ioni .

Formarea unei perechi de ioni .

In primul stadiu de formare a unei rețele se consideră că ionii se află separați la infinit unul față de altul .

In etapa următoare , cei doi ioni se apropie unul de altul și apar forțele de atracție coulombiene .

Atracţia dintre cei doi ioni se menţine atît timp cît ai sînt la distanţa $r_o = r_a + r_c$ unde : $r_a$ = raza anionului, $r_c$ = raza cationului




La o compresiune ulterioară , de la $r < r_o$ între cei doi ioni apar forţe de respingere datorate respingerii dintre învelişurile electronice ale celor doi ioni ( repulsie Born ) care sînt guvernate de relaţia :

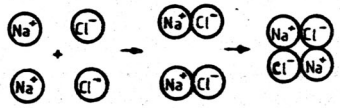
$$E_{rep.} = \frac{B}{r_o^n}$$ unde :

B = o constantă pentru o pereche de ioni ;

n = o putere ce indică descreşterea energiei repulsive odată cu distanţa în reţea; ea variază între 7 şi 12 , deci $7 < n < 12$ ; $n_{LiCl} = 7$, $n_{NaCl} = 8,7$ .

Formarea a două perechi de ioni .

Dacă luăm în considerare două perechi de ioni ( fig. 3.1.) ,




ioni separaţi la infinit — perechi ionice separate la infinit — configuraţia $(Na^+Cl^-)_2$

deci doi anioni şi doi cationi se pune problema dacă sistemul obţinut este mai stabil din punct de vedere energetic . Se observă din figură că la formarea sistemului $(Na^+Cl^-)_2$ apar încă două tipuri de forţe :

- forţa de atracţie suplimentară între ioni de sarcină opusă ;

- forţa de repulsie suplimentară (coulombiană) între ioni cu aceeaşi sarcină .

S-a calculat şi energia de repulsie coulombiană pentru acest sistem şi s-a ajuns la relaţia :

$$E_{rep.} = \frac{2}{\sqrt{2}} \frac{q_1 q_2}{r_o}$$

Energia de atracţie coulombiană totală este :

$$E_{atracţie} = -4 \frac{q_1 q_2}{r_o}$$

Deci energia coulombiană totală pentru $(Na^+Cl^-)_2$ este:

$$E_{coulomb} = -4 \frac{q_1 q_2}{r_o} + \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{q_1 q_2}{r_o} = -2,59 \frac{q^2}{r_o}$$

De aici se trage concluzia că formarea sistemului $(Na^+Cl^-)_2$ este mai stabilă energetic decît formarea unei perechi de ioni .

Formarea a n perechi de ioni

Din cele arătate mai sus se trage uşor concluzia că formarea unei reţele cristaline , alcătuită din n perechi de ioni , duce la scăderea energiei potenţiale a sistemului , deci la stabilizarea sa .

Reţelele ionice sînt caracterizate de energia de reţea sau energia reticulară , care reprezintă energia care se eliberează la formarea unui mol de substanţă solidă , din ioni gazoşi în stare liberă (U ) . Energia reticulară a unei reţele ne indică tăria legăturii ionice . Relaţia care ne dă valoarea lui U conţine termeni de atracţie coulombiană , termeni de repulsie coulombiană şi termeni de repulsie Born .

Relaţia pentru energia reticulară dată de Born este :

$$U = -\frac{N A q^2}{r_o} + \frac{B}{r_o^n}$$ unde :

N - numărul lui Avogadro ;

A - constanta lui Madelung ce depinde de tipul reţelei

$r_o = r_a + r_c$

B - o constantă dependentă de perechea de ioni

n - o putere ce are valoare $7 < n < 12$

In starea de echilibru , forţele de atracţie se compensează cu forţele de respingere şi energia e minimă :

deci dacă $\frac{dU}{dr} = 0$ se ajunge la

$$U = -\frac{N A q^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$ relaţia lui Born - Landé

Energia de repulsie reprezintă aproximativ 10% din energia de atracţie. Energia reticulară U nu s-a determinat direct decît în puţine cazuri .Valoarea ei se mai poate determina şi din calcule termochimice cu ajutorul ciclului Haber - Born.

Pentru formarea unui mol de reţea solidă $Na^+Cl^-$ se folosesc datele obţinute pentru diferite procese elementare :

$$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2\,(g)} = Na^+Cl^-_{(s)}$$

| | |
|---|---|
| $Na_{(s)} = Na_{(g)}$ | $\Delta H_{subl.} = +\ 23$ Kcal/mol |
| $Na_{(g)} = Na^+_{(g)} + e$ | $I_{Na} = +\ 118$ Kcal/mol |
| $\frac{1}{2} Cl_{2(g)} = Cl_{(g)}$ | $\frac{1}{2}\Delta H_{dis.} = +\ 29$ Kcal/mol |
| $Cl_{(g)} + e = Cl^-_{(g)}$ | $A_{Cl} = -\ 83$ Kcal/mol |
| $Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} = NaCl_{(s)}$ | $U_{NaCl} = ?$ |

$$Na_{(s)} + \frac{1}{2} Cl_{2\,(g)} = NaCl_{(s)} \qquad \Delta H_{form.} = -\ 98 \text{ Kcal/mol}$$

Deci : $23 + 118 + 29 + U - 83 = -\ 98$ şi $U = -185$ Kcal/mol

Tabel. 3.6

Valori ale energiei de reţea pentru unele halogenuri

| Solidul | $U_{ecuaţie}$ Kcal.mol$^{-1}$ | $U_{ciclu\ H-B}$ Kcal.mol$^{-1}$ |
|---|---|---|
| NaF | 215,4 | 216,9 |
| NaCl | 183,5 | 185,3 |
| NaBr | 175,5 | 176,2 |
| NaI | 164,3 | 164,4 |

Se observă că ambele serii de date prezintă valori ale energiei de reţea foarte apropiate.

### 3.3.2. Razele ionice şi importanţa lor .

In determinarea tipului de reţea ionică un factor important îl constituie razele ionilor aflaţi în nodurile reţelei .

Prin " rază ionică " se înţelege acea mărime a ionului ( în Å ) care însumată cu cea a ionului de semn opus ,cu care vine în contact ,să dea distanţa de echilbru dintre cele două particule din cristal ($r_o$) , deci r

$$r_o = r_a + r_c$$

Raza ionică este determinată de distribuţia celor mai exteriori electroni . In general , raza ionică este independentă de natura ionilor vecini şi de numărul vecinilor (numărul de coordinaţie ) .

Razele ionice se pot determina pe diverse căi .
L. Pauling a determinat prin calcule razele unor ioni, cunoscînd distanţele interionice din reţea . V.M. Goldschmidt a făcut determinări de raze ionice pe baza studiilor roentgenografice .

Tabel 3.7.

Distanţe interionice ( $r_o$ ) pentru unele combinaţii cu structură de clorură de sodiu .

| Fluoruri | $r_o$ (Å) | Cloruri | $r_o$ (Å) | Bromuri | $r_o$ (Å) | Ioduri | $r_o$ (Å) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| LiF | 2,01 | LiCl | 2,57 | LiBr | 2,75 | LiI | 3,02 |
| NaF | 2,31 | NaCl | 2,814 | NaBr | 2,98 | NaI | 3,23 |
| KF | 2,67 | KCl | 3,14 | KBr | 3,29 | KI | 3,53 |
| RbF | 2,82 | RbCl | 3,29 | RbBr | 3,43 | RbI | 3,66 |
| CsF | 3,01 | CsCl ($\beta$) | 3,45 | - | - | - | - |

Exemplu :

- Raza ionului $F^-$ este în NaF 1,36 Å

Deci $r_{Na^+} = 2,31 - 1,36 = 0,95$ Å

Raza ionică creşte odată cu coborîrea în grupă şi scade odată cu creşterea sarcinii şi trecerea în perioadă de la stînga la dreapta .

Tabel 3.8.

Raze ionice ( în Å -după L.Pauling )

| Ioni cu | | înveliş | de 8 | electroni | |
|---|---|---|---|---|---|
| -3 | -2 | -1 | +1 | +2 | +3 | +4 |
| | | H<br>1,53 | Li<br>o,6o | Be<br>o,31 | B<br>o,2o | |
| N<br>1,71 | O<br>1,4o | F<br>1,36 | Na<br>o,95 | Mg<br>o,65 | Al<br>o,5o | Si<br>o,41 |
| P<br>2,12 | S<br>1,84 | Cl<br>1,81 | K<br>1,33 | Ca<br>o,99 | Se<br>o,81 | Ti<br>o,68 |
| As<br>2,22 | Se<br>1,98 | Br<br>1,95 | Rb<br>1,48 | Sr<br>1,13 | Y<br>o,93 | Zr<br>o,8o |
| Sb<br>2,45 | Te<br>2,21 | I<br>2,16 | Cs<br>1,69 | Ba<br>1,35 | La<br>1,15 | Ce<br>1,o1 |

Razele cationice scad odată cu creşterea stării de oxidare :

$r_{Mn^{2+}}$ = o,8o Å  $r_{Fe^{2+}}$ = o,75 Å

$r_{Mn^{3+}}$ = o,62 Å  $r_{Fe^{3+}}$ = o,6o Å

Comportarea chimică a substanţelor depinde în măsură mai mare de raza ionului decît de sarcina lui .

a.- Astfel se explică marea asemănare a proprietăţilor chimice în grupa elementelor lantanide , unde raza cationică scade neînsemnat : $r_{Ce^{3+}}$ = 1,o2 Å ..... $r_{Lu^{3+}}$ = o,85 Å

b.- In seria elementelor tranziţionale elementele 4d şi 5d au raze ionice foarte apropiate şi în consecinţă au proprietăţi chimice asemănătoare : Zr-Hf ; Nb-Ta ; Mo-W .

$r_{Ti^{4+}}$ = 0,68 Å , $r_{Zr^{4+}}$ = 0,77 Å şi $r_{Hf^{4+}}$ = 0,78 Å

c.- In grupele principale ale sistemului periodic se respectă aşa zis-a " regulă a diagonalei " : primul element al unei grupe ( valabilă mai ales pentru grupele $I_A$,$II_A$,$III_A$) seamănă mai mult în proprietăţi cu al doilea element al grupei din dreapta decît cu omologii săi . Astfel :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Li | Be | B | C |
| Na | Mg | Al | Si |
| K | Ca | Ga | Ge |

## 3.33. Proprietăţile substanţelor cu legătură ionică .

Legătura ionică e o legătură puternică cu energie cuprinsă între 2o şi 2oo Kcal/mol . Este o legătură nedirijată neorientată în spaţiu , nu prezintă saturaţie . Substanţele cu legătură ionică cristalizează în reţele ionice , la nodurile reţelei aflîndu-se ioni de semn contrar . Densitatea de sarcină electronică scade la zero între nodurile reţelei(fig.3.2).

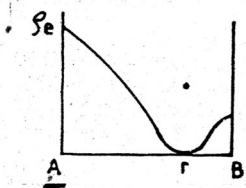



Fig.3.2.
Variaţia densităţii de sarcină electronică

In stare solidă nu se deosebesc molecule , reţelele ionice fiind tridimensionale .

Numerele de coordinaţie pentru reţelele ionice au valori mari : 6,8 .

Substanţele cu legătură ionică conduc puţin curentul electric în stare solidă ; în stare topită ele devin bune conducătoare datorită faptului că ionii capătă o mobilitate mai mare .

Ele se dizolvă bine în solvenţi polari cu formare de electroliţi . In aceste soluţii substanţele ionice sînt disociate în ioni ( electroliţi ) .

Lichidele ionizante se caracterizează prin constanta dielectrică mare , de exemplu :

| | $H_2O$ | $NH_3(\ell)$ | $SO_2$ $(\ell)$ |
|---|---|---|---|
| Constanta dielectrică | 81 (18°C) | 22(-34°C) | 13,8(14,5°C) |

La trecerea în soluţie a solidului ionic are loc fenomenul de solvatare ( hidratare în cazul apei ) al ionilor.Exemple de călduri de solvatare ( tab.3.9.)

Tabelul 3.9.
Călduri de solvatare (Kcal/ion g) pentru unii ioni

| Ion | L | Ion | L | Ion | L |
|---|---|---|---|---|---|
| $H^+$ | 255 | $Mg^{2+}$ | 459 | $F^-$ | 123 |
| $Li^+$ | 131 | $Ca^{2+}$ | 349 | $Cl^-$ | 83 |
| $K^+$ | 77 | | | $HO^-$ | 8o-92 |

Substanţele ionice au puncte de topire şi de fierbere înalte datorită atracţiei puternice dintre ioni .

| | Compuşi ionici | | | | | Compuşi covalenţi | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | NaF | NaCl | KCl | $CaCl_2$ | $BaCl_2$ | $BCl_3$ | $PF_5$ | $SF_6$ |
| p.t °C | 992 | 801 | 768 | 780 | 403 | -107 | -93,2 | -56 |
| p.f. °C | 1700 | 1440 | 1411 | 1600 | 488 | + 18 | -84,5 | -63,8 |

Duritatea combinaţiilor ionice este în general mică ( scara Mohs + scară standard ) ; exemplu :

| Compusul | CaO | SrO | BaO | LiBr | NaF |
|---|---|---|---|---|---|
| Duritatea | 4,5 | 3,5 | 3,5 | 2,5 | 3,2 |

## 3.4. Legătura covalentă .

Odată cu acceptarea naturii ondulatorii a electronului în atom ,s-a impus ca şi legătura chimică care ia naştere prin interacţiunea dintre electroni să fie interpretată pe baze ondulatorii . Din punct de vedere al mecanicii cuantice, legătura chimică trebuie interpretată ca o interacţiune între diferiţi orbitali atomici ce conţin electroni .In cazul formării unei legături chimice trebuie să scriem ecuaţia lui Schrödinger pentru un sistem de orbitali care interacţionează cuantic . Ecuatia funcţiei de undă moleculare ($\Psi_{mol}$ ) rezultate este foarte greu de soluţionat .Rezultate bune s-au obţinut numai pentru sistemul cel mai simplu , molecula ion de hidrogen , formată din 2 protoni şi un electron ( $H_2^+$ ) .Pentru alte molecule , din cauza dificultăţilor matematice s-a recurs la aproximări de calcul .

Există două metode care permit determinarea aproximativă a funcţiei de undă moleculară , respectiv a distribuţiei densităţii norului de electroni în moleculă .

1. Metoda " legăturii de valenţă " (LV sau TLV ) sau metoda "perechii de electroni " iniţiată în 1927 de către W. Heitler şi F. London şi dezvoltată ulterior de J.C. Slater şi L. Pauling.

2. Metoda " orbitalilor moleculari " (OM sau TOM ) iniţiată în 1928 de către F. Hund şi dezvoltată ulterior de R.S. Mulliken , E. Hückel şi alţii .

Ambele metode folosesc funcţiile de undă ale atomilor componenţi ai moleculei pe care le însumează ,folosind operaţia de combinare liniară a orbitalilor atomici (LCAO)

$$\Psi_{total} = C_a\Psi_a \pm C_b\Psi_b \pm \cdots\cdots$$

Coeficienţii $C_a$ ,$C_b$,.... reprezintă proporţia în care norul electronic se distribuie în jurul fiecăruia din nucleele atomice ale moleculei .

Cele două metode diferă între ele prin modul de stabilire a coeficienţilor $C_a$,$C_b$,etc .

### 3.4.1. Metoda legăturii de valenţă (MLV)

După cum s-a mai amintit ,metoda legăturii de valenţă se mai numeşte şi metoda perechii de electroni .

Ea presupune că legăturile se stabilesc prin perechi de electroni cu spini antiparaleli. Fiecare atom contribuie la formarea perechii cu cîte un electron cu spin opus .Un atom poate participa la atîtea legături covalente cîţi electroni singulari posedă el în stratul de valenţă. Electronii nivelelor interioare nu participă la formarea legăturilor deoarece în orbitalii atomici ei sînt împerecheaţi .In unele cazuri , numărul covalenţelor , este egal cu numărul electronilor singulari rezultaţi prin tranziţii electronice. Compensarea de spin a electronilor se realizează prin suprapunerea orbitalilor atomici a fiecărui atom.

Odată cu suprapunerea orbitalilor atomici apare atracţia între atimi ce este compensată de respingerea electrostatică dintre nuclee . Orbitalii atomici suprapunîndu-se duc la apariţia , între nuclee , a unei zone de densitate electronică mare. Cu cît porţiunea comună este mai mare cu atît densitatea de sarcină este mai mare iar legătura realizată este mai puternică.

Dacă se reprezintă grafic variaţia energiei cu distanţa a sistemelor de doi electroni cu spini paraleli şi antiparaleli se obţin curbe diferite ( fig. 3.3. ) .

Dacă electronii celor doi atomi sînt de acelaşi spin energia sistemului creşte continuu pe măsură ce atomii se apropie ( curba 1 ). Dacă cei doi electroni sînt de spin opus atunci la o anumită distanţă dintre nuclee - $r_o$ - energia prezintă o valoare minimă ( curba 2 ) .

Această valoare ( D ) ne indică tăria legăturii şi

reprezintă energia necesară disocierii moleculei în atomi.

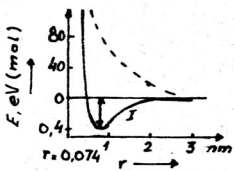



Fig. 3.3.

Variaţia energiei OM de legătură şi de antilegătură în molecula de $H_2$ ,în funcţie de distanţa dintre nuclee.

Deoarece în stratulde valenţă există orbitali de tip s,p, d,etc.,legăturile covalente se realizează ptin suprapunerea orbitalilor s cu s , s cu p , p cu p ,etc.

Acoperirea orbitalilor atomici se realizează în aşa fel încît se respectă trei principii :

1. se acoperă orbitalii cu energie apropiată ,

2. principiul maximei suprapuneri : se vor acoperi acei orbitali ce au lobii dirijaţi de-alungul axei internucleare ; de ex. dacă axa y este axă internucleară se vor acoperi orbitalii s cu $p_y$ sau $p_y$ cu $p_y$ (fig.3.4.) şi nu s cu $p_z$ ,

3. la acoperire orbitalii trebuie să aibă aceeaşi simetrie.

Fig. 3.4.

In funcţie de modul cum are loc suprapunerea orbitalilor atomici ,se deosebesc mai multe tipuri de legături covalente :

a- legătura covalentă $\sigma$ ,care se realizează cînd suprapunerea orbitalilor se face pe direcţia axei internucleare ; ea are simetrie cilindrică şi nu este întretăiată de nici un plan nodal. Legăturile $\sigma$ sînt legăturile de bază dintr-o moleculă şi determină configuraţia acesteia. Legătura $\sigma$ simplă este cea mai stabilă legătură covalentă,bicentrică,bielectronică. Suprapunerea orbitalilor s depinde doar de distanţa internucleară şi de orientarea spinilor electronici. Suprapunerea orbitalilor p,d, depinde şi de direcţia după care cei doi atomi interacţionează. Suprapunerea maximă se obţine pe direcţia densităţii maxime a norilor electronici.

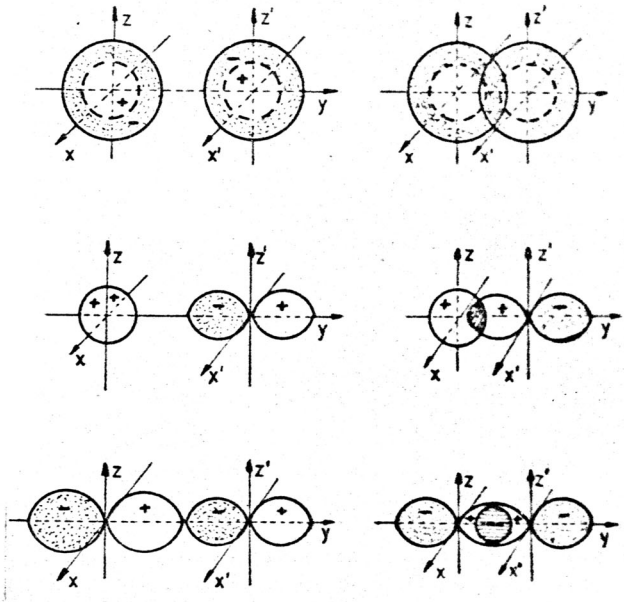
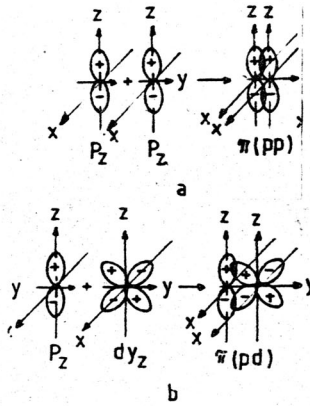



Fig. 3.5.
Legături $\sigma$ reprezentate prin MLV

b. <u>legătura covalentă $\pi$</u> ,se realizează prin acoperirea orbitalilor pe direcţie perpendiculară pe axa internucleară(acoperire laterală).Acest tip de acoperiri pot realiza orbitalii p,d,f, formînd legături de tip $\pi_{pp}$ sau $\pi_{pd}$ (legătura dublă,triplă ( fig.3.6. ) Legătura $\pi$ este întreţinută de un plan nodal care cuprinde legătura $\sigma$ .

Legătura $\pi$ se realizează totdeauna după formarea legăturii $\sigma$ ,în sensul că ea singură nu poate forma molecule de sine stătătoare ; ea are rol de a întări legătura $\sigma$ şi de a o scurta. Energia legăturii $\pi$ este mai ridicată decît a legăturii $\sigma$. Prezenţa ei nu influenţează forma spaţială a moleculei ; prin micşorarea distanţelor şi mărirea unghiurilor de valenţă, legătura $\pi$ conferă rigiditate moleculei .




Exemple

$N_2, O_2$

$C_2H_4, C_2H_2$

$PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$

$ClO_4^-$

Fig. 3.6.
Legături $\pi$ reprezentate prin MLV

### 3.4.2. Hibridizarea orbitalilor atomici.

Valența unui element este determinată de numărul electronilor neîmperechiați din stratul de valență. Acest fapt este valabil doar pentru unele elemente ,de ex. : N-trivalent($2s^2 2p^3$) O-divalent ($2s^2 2p^4$). In cazul altor elemente valența reală nu e determinată de numărul electronilor necuplați din stratul de valență. Astfel Be -$1s^2 2s^2$ - este divalent, B -$1s^2 2s^2 2p^1$ - este trivalent și nu monovalent.

Unghiurile dintre legături sînt determinate de tipul orbitalilor care se acoperă.In $H_2S$ unghiul dintre legături este de $92^o2'$ ,foarte apropiat de unghiul dintre orbitalii p ($90^o$); în molecula de apă însă,unghiul dintre legături e $104^o5'$

De asemenea în $CH_4$,nu se poate explica echivalența celor 4 legături ,prin utilizarea unui orbital s și a trei orbitali p .

Aceste fapte au determinat ideea că în momentul formării unor molecule ,orbitalii atomici din stratul de valență a atomului generator de moleculă ,suferă niște transformări -hibridizează . Orbitali atomici de energii și simetrii diferite se tranformă în orbitali (tot atomici) de aceeași energie și simetrie. Acești orbitali de tip nou se numesc orbitali hibrizi și ei se dirijează în spațiu după cea mai înaltă simetrie. Un orbital hibrid ,generat de orbitali de tip s și p , are un nul din lobi foarte extins,iar celălalt lob mai restrîns.

Forma spaţială a moleculei este dată de orientarea setului de orbitali hibrizi .In aceştia,electronii se aşează conform regulii lui Hund . Uneori hibridizarea este însoţită de decuplarea electronilor din unul sau mai mulţi orbitali şi promovarea în orbitali liberi superiori ( $CH_4$ ,$PF_5$ ,$SF_6$ ) . După ce s-a realizat hibridizarea orbitalilor atomului central ( generator de moleculă ) are loc acoperirea lor cu orbitali puri sau tot hibridizaţi ai atomilor parteneri .

Un atom ai căror orbitali atomici din stratul de valenţă au fost hibridizaţi se spune că este " în stare de valenţă". Starea de valenţă este dată de aşezarea hibrizilor

După numărul de orbitali atomici care participă la hibridizare ,deci după starea lui de valenţă ,distingem mai multe cazuri ( tabel 3.1o. ) .

Tabel 3.1o.

Stări de valenţă ale atomilor prin hibridizarea O.A.

| Starea de valenţă a atomului | Figura geometrică caracteristică | Orbitali atomici folosiţi în hibridizare | Nr.orbitali hibrizi obţinuţi | Notarea tipului de hibridizare | Unghi |
|---|---|---|---|---|---|
| digonală (liniară) | linie dreaptă | $s, p_z$ | 2 | sp | $180^o$ |
| trigonală | triunghi | $s$ , $p_y$ , $p_x$ | 3 | $sp^2$ | $120^o$ |
| tetraedrică | tetraedru | $s$ , $p_x, p_y, p_z$ | 4 | $sp^3$ | $109^o28'$ |
| plan tetragonală | pătrat | $s$ , $p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$ | 4 | $dsp^2$ | $90^o$ |
| bipiramidă trigonală | piramidă trigonală | $s$ , $p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$ | 5 | $dsp^3$ | $90^o$ $120^o$ |
| octaedrică | octaedru | $s$ , $p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ | 6 | $d^2sp^3$ sau $sp^3d^2$ | $90^o$ |

Hibridizarea (starea de valenţă) digonală -sp-.

Acest tip de hibridizare se întîlneşte în cazul moleculelor $B_2A$ -$BeCl_{2(g)}$ ,$HgX_2$ , precum şi în molecule cu legături multiple $H_2C_2$ ,$CO_2$ ,$CS_2$ ,$N_2O$ ,etc.

In cazul moleculei de $BeCl_2$ ,atomul de beriliu are structura electronică $1s^2 2s^2$ , deci ar trebui să fie zerovalent .

Pentru a explica divalenţa beriliului se admite că în momentul formării moleculei are loc decuplarea electronilor din orbitalul 2s şi promovarea unuia dintre ei în orbitalul 2p. Totodată are loc şi hibridizarea orbitalului 2s cu unul din cei trei orbitali 2p . In urma hibridizării se formează 2 orbitali hibrizi cu aceeaşi energie , cuprinsă între energia orbitalului 2s şi a orbitalului 2p ( fig. 3.7. )

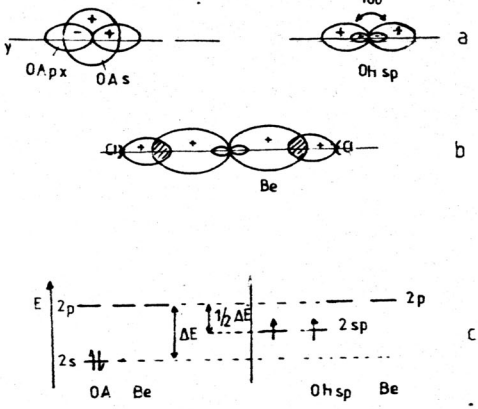
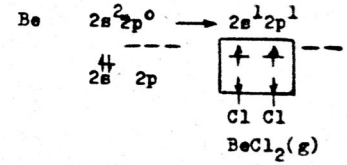



Fig. 3.7.
Formarea Oh din OA(s) şi OA(p)- a-
Structura moleculei de $BeCl_2(g)$ - b -
Comparaţie între energia OA a Be în stare fundamentală şi în stare de valenţă sp -c-

Legătura dintre atomul de beriliu şi cei doi atomi de clor se realizează prin suprapunerea fiecărui orbital hibrid sp cu cîte un orbital de tip p de la clor .

Metoda LV foloseşte ,pentru reprezentarea schematică a legăturilor din molecule nişte scheme numite diagrame orbitalice . La partea superioară a diagramei se trasează orbitalii de valenţă ai atomului generator de moleculă (beriliu în cazul acesta ) . Se indică promovarea de electroni , dacă aceasta are loc , precum şi hibridizarea suferită încadrînd orbitalii

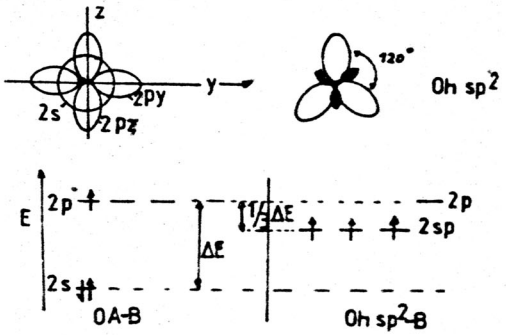
respectivi. In partea de jos a diagramei se trasează orbitalii cu cîte un electron ai atomilor parteneri( 3p de la atomul de clor )




Hibridizarea (starea de valenţă) trigonală- $sp^2$ -

Hibridizarea trigonală se întîlneşte la molecule de tip $B_3A$ ,$BF_3$,$BCl_3$,$B(OH)_3$, precum şi în molecule ce conţin legături multiple ca $C_2H_4$, $Cl_2CO$, $H_2CO_3$,$C_6H_6$,$O_3$ .

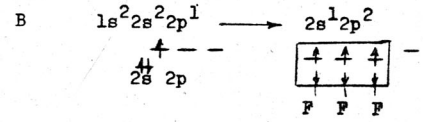
In molecula de $BF_3$ atomul de bor suferă hibridizare $sp^2$; un orbital 2s şi doi orbitali 2p se transformă în trei orbitali hibrizi $sp^2$ a căror energie este mai mică cu 1/3 decît energia orbitalilor 2p şi mai mare cu 2/3 decît energia orbitalului 2s. Cei trei orbitali hibrizi obţinuţi fac între ei unghiuri de $120^o$ .




Fág.3.8. Formarea Oh de tip $sp^2$(a).Structura moleculei de $BF_3$(b).Energia OA a B în stare fundamentală şi în stare de valenţă $sp^2$.

In paralel, un electron din orbitalul 2s promovează în unul din orbitalii 2p ce participă la hibridizare,respectîndu-se regula lui Hund.Apoi are loc acoperirea celor trei orbitali hibrizi ce conţin cîte un electron cu trei orbitali de tip p de la trei atomi de fluor ,realizîndu-se astfel trei legături $\sigma$.

Diagrama orbitalică este :




Hibridizarea (starea de valenţă) tetraedrică($sp^3$).

In cadrul acestui tip de hibridizare există cazuri cînd hibridizarea este însoţită de promovare de electroni ($CH_4$,$CF_4$ , $CCl_4$,$SiH_4$,$SiF_4$,$SiCl_4$) sau nu este însoţită de promovare de electroni ($NH_3$,$NF_3$,$NCl_3$,$PCl_3$,$PBr_3$,$H_2O$,$SCl_2$,etc.)

In molecula de metan,$CH_4$, atomul de carbon suferă hibridizare $sp^3$.Hibrizii de acest tip au energia cu 1/4 mai mică decît energia orbitalilor de tip p şi cu 3/4 mai mare decît acea a orbitalului 2s în atomul din starea fundamentală. ( fig. 3.9.)

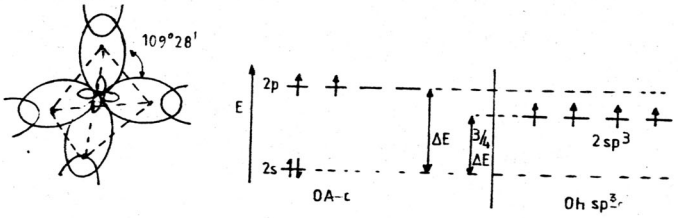
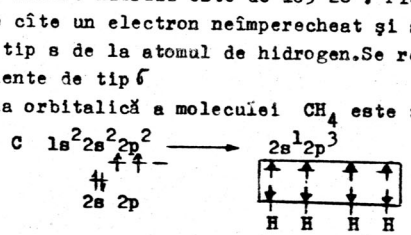



Fig. 3.9. Structura moleculei de $CH_4$
Energia Oh a C în stare fundamentală şi în stare de valenţă $sp^3$ .

Unghiul dintre hibrizi este de $109^o28'$. Fiecare orbital hibrid conţine cîte un electron neîmperecheat şi se acoperă cu un orbital de tip s de la atomul de hidrogen.Se realizează 4 legături echivalente de tip $\sigma$

Diagrama orbitalică a moleculei $CH_4$ este :

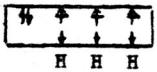



In cazul moleculei de amoniac $NH_3$ ,cele trei covalenţe

se realizează uşor fără a fi necesară decuplarea şi promovarea de electroni. S-a constatat totuşi că unghiul HNH = 107°3' , foarte apropiat de unghiul tetraedric, deci azotul suferă hibridizare $sp^3$, unul din hibrizi fiind ocupat cu perechea de electroni neparticipantă, (struct.piramidală - pseudotetraedr.)

Diagrama orbitală a moleculei de amoniac este :

N $1s^2 2s^2 2p^3$




O pereche de electroni neparticipanţi aflată într-un orbital hibrid $sp^3$ ,aflîndu-se numai sub influenţa nucleului central, ocupă în jurul acestuia un spaţiu mai extins decît o pereche de electroni ce constituie legătura şi este solicitată de două nuclee. In consecinţă, celelalte unghiuri dintre legăturile chimice ale moleculei se micşorează.

In molecula de apă , $H_2O$ , există două perechi de electroni neparticipante, repulsia interelectronică este şi mai mare şi în consecinţă unghiul HOH este de 104°5' ( fig.3.1o)

Structura este unghiulară dar hibridizarea suferită de oxigen este tot $sp^3$.( pseudotetraedru ).

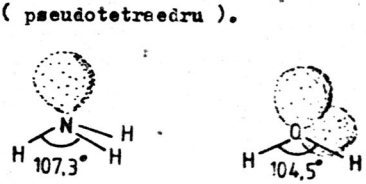
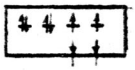



Fig. 3.1o. Micşorarea unghiului dintre două legături covalente datorită apariţiei perechilor de electroni neparticipanţi.

O $1s^2 2s^2 2p^4$



## Hibridizarea (starea de valenţă) bipiramidal-trigonală - $sp^3d$ -

Acest tip de hibridizare se întîlneşte la multe combinaţii simple. Cei cinci orbitali hibrizi (obţinuţi din orbitalii s, $p_x$, $p_y$, $p_z$, $d_{z^2}$) se întind către vîrfurile unei bipiramide trigonale. Unghiurile dintre legături nu sînt egale. In planul ecuatorial se întind trei orbitali hibrizi ce formează între ei unghiuri de 120° . Ceilalţi doi orbitali hibrizi se întind perpendicular pe planul ecuatorial (deci fac unghiuri de 90° cu acesta).
Ca şi în cazul anterior, pot exista 1, 2 sau 3 orbitali hibrizi ocupaţi cu perechi de electroni neparticipanţi. Totdeauna perechile de electroni neparticipanţi ocupă orbitalii hibrizi din planul ecuatorial ($PF_5$, $PCl_5(g)$ , $TeCl_4$, $BrF_3$ , $ICl_3$, $XeCl_2$) .

Cea mai simplă moleculă este $PF_5$ cu geometria : (fig.3.11)

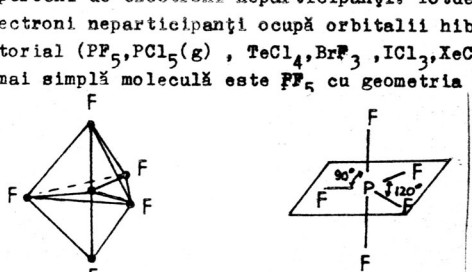
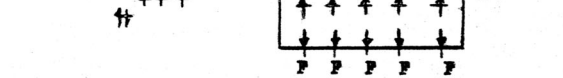


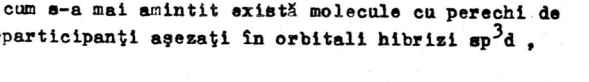

Fig.3.11. Configuraţia moleculei $PF_5$ .

Atomul de fosfor se află în perioada a treia, deci în stratul de valenţă posedă şi orbitali d care pot primi electroni prin promovare. Deci diagrama orbitalică a moleculei de $PF_5$ va fi :



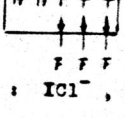

După cum s-a mai amintit există molecule cu perechi de electroni neparticipanţi aşezaţi în orbitali hibrizi $sp^3d$ , de exemplu :

- o pereche de electroni : $TeCl_4$ (fig.3.12.a)



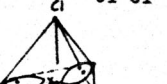
- două perechi de electroni : $ClF_3$, $BrF_3$. (fig.3.12.b)

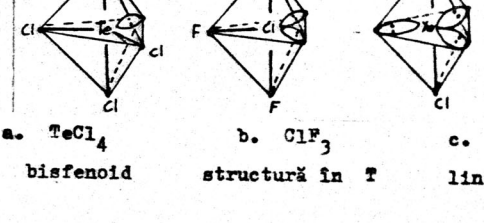
$$Cl\ [Ne]\ 3s^2 3p^5 \longrightarrow 3s^2 3p^4 3d^1$$




- trei perechi de electroni : $ICl^-$ , $I_3^-$ , $XeCl_2$ (fig. 3.12.c.)

$$Xe\ [Kr]\ 5s^2 5p^6 5d^0 \longrightarrow 5s^2 5p^5 5d^1$$




a. $TeCl_4$ bisfenoid b. $ClF_3$ structură în T c. $XeCl_2$ liniară

Fig.3.12. Configuraţia unor molecule în stare de valenţă bipiramidal-trigonală cu perechi de $e^-$ neparticipanţi (pseudostructură de bipiramidă trigonală ).

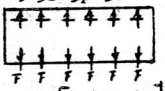
Hibridizarea(starea de valenţă) octaoedrică-$sp^3d^2$-

Hibridizarea octaedrică se întîlneşte la foarte multe combinaţii simple şi complexe. Unghiurile dintre orbitali sînt de 90° iar la hibridizare participă orbitalii : s, $p_x$, $p_y$, $p_z$, $d_{x^2-y^2}$ şi $d_{z^2}$ . Dacă orbitalii d au acelaşi număr cuantic principal ca şi orbitalii s şi p , apare hibridizarea $sp^3d^2$ ( $nsnp^3nd^2$) ; dacă numerele cuantice sînt diferite atunci apare hibridizarea $d^2sp^3$ ( $(n-1)d^2ns\ np^3$ ) .

Cu acest tip de hibridizare se cunosc atît molecule neutre ($SF_6$, $Te(OH)_6$ ) , anioni complecşi ( $AlF_6^{3-}$ , $SiF_6^{2-}$ , $PF_6^-$ , $Sn(OH)_6^{2-}$ , $Fe(CN)_6^{3-}$ şi cationi complecşi ca $Cr(NH_3)_6^{3+}$ , $Ni(NH_3)_6^{2+}$ .

Structura moleculei $SF_6$ este deci :

S $[Ne]\ 3s^2 3p^4 \longrightarrow 3s^1 3p^3 3d^2$

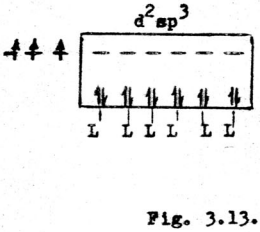


Structura ionului $\left[Cr(NH_3)_6\right]^{3+}$ leg. D $\longrightarrow$ A

Cr $[Ar]3d^5 4s^1$

$Cr^{3+}$ $[Ar]\ 3d^3$

L = $NH_3$



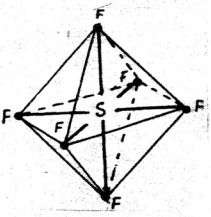




Fig. 3.13.
Structura moleculei $SF_6$ şi a ionului $\left[Cr(NH_3)_6\right]^{3+}$

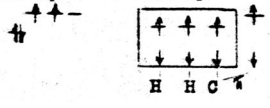
### 3.4.3. Molecule cu legături $\pi$ localizate.

După cum s-a mai amintit ,geometria teoretică a unei molecule este dictată de setul de legături $\sigma$ care se formează mai întîi ; în cazul apariţiei legăturilor $\pi$ acestea întăresc legăturile $\sigma$ , le scurtează şi reprezintă unul din factorii ce determină geometria reală a unei molecule.

Metoda legăturii de valenţă explică formarea legăturilor $\pi$ prin suprapunerea orbitalilor atomici de tip p , d ,etc, apărînd astfel legături $\pi$pp ( $C_2H_2$, $C_2H_4$, $O_2$, $N_2$ ) sau $\pi$pd ( $PO_4^{3-}$, $SO_4^{2-}$, $ClO_4^-$ ) .

In molecula de etenă , $C_2H_4$ , atomii de carbon suferă hibridizare $sp^2$ iar de la fiecare atom de carbon rămîne nedeformat cîte un orbital p ce conţine un electron. Cu orbitalii hibrizi $sp^2$ se realizează legăturile $\sigma$ ce se întind într-un plan, iar cu orbitalii p "puri" se realizează legătura $\pi$ dintre cei doi atomi de carbon ( fig.3.14)

C $1s^2 2s^2 2p^2 \longrightarrow 2s^1 2p^3$



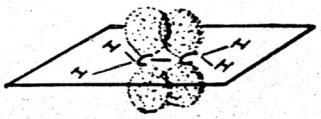


Fig.3.14. Formarea legăturii $\pi$ la molecula de etenă.

In molecula de acetilenă , $C_2H_2$ , amîndoi atomii de carbon suferă hibridizare sp , rămînînd deci doi orbitali p "puri" cu care se realizează două legături $\pi$ . Cu hibrizii sp se realizează legăturile $\sigma$ dintre atomii de carbon şi dintre atomii de carbon şi hidrogen ( fig.3.15.)

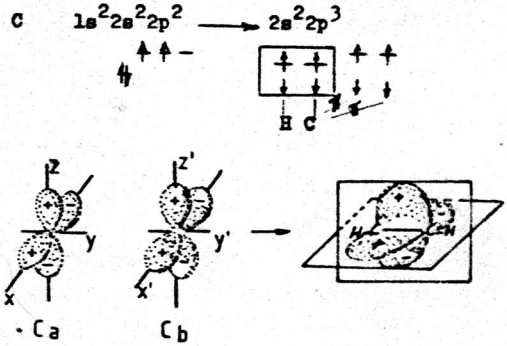
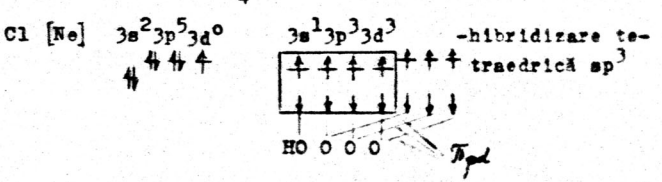



Fig.3.15. Formarea a două legături $\pi$ în molecula de acetilenă.

In ionii $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , legătura $\pi$ ce se realizează este de tip $\pi_{pd}$ căci participă un orbital de tip p ( de la oxigen) şi un orbital de tip d ( de la P,S,Cl). Astfel diagrama pentru $ClO_4^-$ este :




După cum se ştie, apariţia unei legături $\pi$ duce la scurtarea distanţei dintre atomi precum şi la întărirea legă-

turii ( tabel 3.11 ) . S-a constatat că şi tipul de hibridizare are influenţă asupra lungimii legăturii şi a energiei de legătură. ( tabel 3.11.).

Tabel 3.11.

Influenţa tipului de hibridizare asupra lungimii şi energiei de legătură.

| Tipul de hibridizare | Lungimea legăturii (Å) | Energia de legătură ($Kcal.mol^{-1}$) |
|---|---|---|
| $C_{sp^3} - C_{sp^3}$ | 1,543 | 82,76 |
| $C_{sp^3} - C_{sp^2}$ | 1,53o | 85,48 |
| $C_{sp^2} - C_{sp^2}$ | 1,47o | 91,58 |
| $C_{sp^3} - C_{sp}$ | 1,46o | 91,42 |
| $C_{sp^2} - C_{sp}$ | 1,42o | 96,48 |
| $C_{sp} - C_{sp}$ | 1,38o | 1o3,6o |

Calculele mecanicii cuantice arată că tăria legăturii realizate prin orbitali hibrizi este mai mare decît cea realizată prin orbitali atomici puri. Astfel,în cazul realizării legăturilor cu orbitali hibrizi sp tăria legăturii e de 1,41 ori mai mare ,cu orbitali $sp^2$ e de 1,7 ori mai mare ,cu orbitali $sp^3$ e de 2 ori mai mare iar cu orbitali $d^2sp^3$ de 2,92 ori mai mare.

### 3.4.4. Modelul lui Gillespie asupra geometriei moleculare . RPESV.

R.J.Gillespie a elaborat (1970) un model care corelează configuraţia geometrică a moleculelor cu structura electronică a stratului de valenţă a atomului generator de moleculă.Modelul se numeşte modelul repulsiilor dintre perechile de electroni de pe stratul de valenţă - RPESV -.

O moleculă poate fi reprezentată prin formula generală $AB_nE_x$ ,în care A este atomul generator de moleculă,care realizează legături $\sigma$ cu n atomi B şi care mai conţine în stratul de valenţă x perechi de electroni neparticipante.

Configuraţiile moleculare depind de suma n+x .In stratul de valenţă a atomului A există trei categirii de perechi de electroni :

- perechi de electroni ce realizează legăturile $\sigma$ ,
- perechi de electroni ce realizează legăturile $\pi$ ,
- perechi de electroni neparticipante.

Perechile de electroni ce realizează legăturile $\pi$ nu sînt luate în consideraţie,căci ele nu determină geometria de bază a moleculei.

Gillespie a dat 4 reguli care permit înţelegerea geometriei moleculare.

1. In cazul unei molecule $AB_nE_x$ perechile de electroni din stratul de valenţă a atomului A se aşează la distanţă maximă unalede altele ,pentru a diminua la maxim repulsiile dintre ele. In tabelul 3.12 sînt date principalele configuraţii moleculare pentru diferite valori ale lui n şi x.

Tabel 3.12.

Configuraţiile moleculare de tip $AB_nE_x$

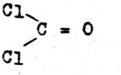
| $AB_nE_x$ | n | x | Configuraţia | Exemple |
|---|---|---|---|---|
| $AB_2$ | 2 | 0 | liniar- 90° | $BeCl_2$(vap),$CO_2$,$CS_2$,$C_2H_2$ |
| $AB_3$ | 3 | 0 | triung. 120° | $BCl_3$,$B(OH)_3$,$C_2H_4$, |
| $AB_4$ | 4 | 0 | tetr. 109°28' | $CH_4$,$CCl_4$,$SiX_4$ |
| $AB_3E$ | 3 | 1 | piram. 109° | $NH_3$,$NP_3$ |
| $AB_2E_2$ | 2 | 2 | unghiul. 109° | $H_2O$,$F_2O$ |
| $AB_5$ | 5 | 0 | bipiramidă trig. $\begin{matrix}120°\\90°\end{matrix}$ | $PF_5$,$AsF_5$ |
| $AB_4E$ | 4 | 1 | bisfenoid | $SF_4$,$SeF_4$,$TeCl_4$ |
| $AB_3E_2$ | 3 | 2 | formă T 90° | $ClF_3$,$BrF_3$ |
| $AB_2E_3$ | 2 | 3 | liniar | $XeF_2$,$XeCl_2$ |
| $AB_6$ | 6 | o | octaedr. 90° | $SF_6$, $[SiF_6]^{2-}$ , $Te(OH)_6$ |
| $AB_5E$ | 5 | 1 | piram. pătrat. | $BrF_5$,$IF_5$ |
| $AB_4E_2$ | 4 | 2 | pătrat | $XeF_4$ |
| $AB_7$ | 7 | 0 | bipir. pentag. | $IF_7$ |

2. O pereche de electroni neparticipantă ocupă pe suprafaţa unui atom un spaţiu mai extins decît spaţiul ocupat de o pereche de electroni de legătură .In consecinţă,unghiul dintre legături se micşorează:

| Molecula $AB_n$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | $ClF_3$ | $BrF_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Unghiul BAB | $109^o28'$ | $107^o3'$ | $104^o5'$ | $87^o3'$ | $86^o$ |

3. Perechile de electroni ce realizează legăturile duble sau triple ocupă un spaţiu mai mare decît perechea de electroni ce realizează legătura $\sigma$ . In consecinţă,în moleculele cu legături $\pi$ unghiurile dintre legăturile $\sigma$ se abat de la valoarea teoretică :

$COCl_2$ $\widehat{ClCO} = 124^o$ ; $\widehat{ClCCl} = 112^o$

$H_3PO_4$  $\measuredangle OP(OH) = 113^o$ $(109^o28')$

$\measuredangle (HO)P(OH) = 102^o$

4. Valoarea unghiurilor dintre legăturile $\sigma$ este determinată şi de valorile electronegativităţilor partenerilor.Spaţiul ocupat de către p pereche de electroni angajată într-o legătură covalentă $\sigma$ scade odată cu creşterea electronegativităţii elementului;perechea de electroni de legătură este mai puternic atrasă de elementul mai electronegativ şi norul electronic parcă s-ar subţia.

| Molecula $AB_n$ | $NH_3$ | $NF_3$ | $NH_2Cl$ | $H_2O$ | $F_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Unghiul BAB | $107^o3'$ | $102^o8'$ | $102^o$ | $104^o5'$ | $102^o$ |

căci $\chi_H = 2,1$ $\chi_F = 4,1$ $\chi_{Cl} = 3,0$

Modelul Gillespie prezintă avantajul că se poate determina geometria unei molecule $AB_nE_x$ cunoscînd valoarea lui n şi poziţia elementului A în sistemul periodic. De ex. :

- molecula $SCl_4$ trebue să aibă configuraţie $AB_4E$ (bisfenoid) căci sulful se află în gr. VI A şi are 6 electroni de valenţă ; cu 4 electroni se realizează cele 4 legături $\sigma$ ,iar ceilalţi 2 electroni rămîn ca pereche de electroni neparticipantă ;

- molecula $BrF_3$ trebuie să aibă configuraţie $AB_3E_2$ (sub formă de T ) căci bromul (gr.VII A - 7 electroni de valenţă)

foloseşte 3 electroni pentru realizarea celor 3 legături $\sigma$ şi 4 electroni sub forma a două perechi neparticipante ;

- molecule $SO_3$ trebuie să aibă configuraţie $AB_3$ (triunghiulară )căci sulful formează cu cei 6 electroni ai săi 3 legături $\sigma$ şi trei legături $\pi$.

Modelul lui Gillespie asupra geometriei moleculare completează teoria hibridizării (teoria valenţelor dirijate).Dacă se ia în considerare că la formarea unei molecule $AB_nE_x$ electronii din stratul de valenţă a atomului A -care realizează legăturile $\sigma$ sau rămîn ca perechi de electroni neparticipante - preferă orbitali hibrizi ,atunci regulile lui Gillespie se aplică orbitalilor hibrizi .Geometria moleculară prevăzută de Gillespie concordă cu cea rezultată prin aplicarea teoriei hibridizării.

### 3.4.5. Determinarea geometriei moleculare din numărul total al electronilor de valenţă.

Geometria unei molecule $AB_nEx$ se poate determina şi din numărul total de electroni din straturile de valenţă ale atomilor din moleculă. Simetria legăturilor $\sigma$ formate între atomul A şi cei n atomi B se obţine făcînd raportul dintre numărul total al electronilor de valenţă din moleculă şi cifra opt (număr de octeţi) .Dacă acest raport - N - este multiplu de opt,atunci molecula are simetrie înaltă (tabel 3.13) .Dacă acest raport este diferit , atunci diferenţa reprezintă număr de electroni neparticipanţi. In acest caz,geometria moleculei se determină cu ajutorul relaţiei:

$$N = 8n + 2x \quad \text{sau} \quad N = 8n+2x+1 \quad \text{pentru } N \text{ impar}$$

Tabel 3.13.

Determinarea geometriei moleculare în molecule $AB_nE_x$

| Nr.electr. N | N/8 | Simetria legăturilor | Exemple |
|---|---|---|---|
| 16 | 2 | liniară | $CO_2$ ,$CS_2$ , COS, $N_2O$, $NO_2^+$ |
| 24 | 3 | triungh. | $BX_3$,$BO_3^{3-}$,$CO_3^{2-}$,$NO_3^-$,$SO_3$ |
| 32 | 4 | tetraedr. | $[BF_4]^-$,$SiX_4$,$SiO_4^{4-}$,$SO_4^{2-}$ |
| 40 | 5 | bipiramidă trigonală | $PF_5$,$PCl_5$, $AsX_5$ |
| 48 | 6 | octaedrică | $[AlF_6]^{3-}$,$[SiF_6]^{2-}$,$SF_6$,$Te(OH)_6$ |
| 56 | 7 | bipir.pentag. | $IF_7$ |

Aceste reguli se aplică nu numai moleculelor ci şi diferiţilor ioni formaţi de elementele grupelor A precum şi de elemenentele tranziţionale $d^0$, $d^5$, $d^{10}$.

După cum se observă, calculele de mai sus determină direct doar simetria legăturilor din moleculă. Fiecare pereche de electroni suplimentară (sau chiar un electron suplimentar) faţă de numărul N, determină modificarea geometriei moleculare, deci şi simetriei legăturilor.

De exemplu moleculele cu 17 - 20 electroni în stratul de valenţă devin unghiulare, atomul generator de moleculă avînd şi perechi de electroni neparticipante ;

- N = 17 electroni ; struct.ungh. ; 1 electron neîmperechiat ; n=2 , x= 1/2 ; $NO_2$ ;
- N = 18 electroni ; strudt.ungh. ; n=2 , x=1 ; $NO_2^-$ , $NOCl, O_3, SO_2, ClO_2^+$ ;
- N = 26 electroni ; struct. piramidală ; n=3 , x=1 ; $SO_3^{2-}, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-$ ;
- N = 28 electroni ; struct. în formă de T ; n=3, x=2 ; $ClF_3, BrF_3$ ;

Cînd în stratul de valenţă apar număr impar de electroni, atunci moleculele respective au proprietăţi paramagnetice şi tendinţă de dimerizare, de ex. : $NO \longrightarrow N_2O_2$ ; $NO_2 \longrightarrow N_2O_4$ ; $ClO_3 \longrightarrow Cl_2O_6$.

In concluzie, cele trei modele asupra geometriei moleculare se completează reciproc, ajutînd la o mai corectă interpretare şi înţelegere a structurii spaţiale a diferitelor molecule.

Cunoscînd poziţia elementului generator de moleculă (atomul A din molecula $AB_nE_x$ ) în sistemul periodic, deci, cunoscînd structura stratului de valenţă, se poate determina geometria teoretică a moleculei. In acelaşi timp, ţinînd seama de influenţele determinate de prezenţa legăturilor $\pi$, a perechilor de electroni neparticipanţi şi a electronegativităţilor atomilor B , se poate prevedea geometria reală a moleculei.

### 3.4.6. Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.)

Paralel cu metoda legăturii de valenţă a fost elaborată şi o altă metodă de calcul - metoda orbitalilor moleculari (MOM sau TOM ) de către F.Hund (1928) şi dezvoltată ulterior de E. Hückel , R.Mulliken ,etc.

Conform T.O.M. în momentul formării unei molecule, toţi orbitalii atomici ai atomilor parteneri se deformează, se contopesc dînd naştere la orbitali de tip nou care cuprind întreaga moleculă , orbitali ce se numesc orbitali moleculari.

Orbitalii atomici interiori fiind mai aproape de nucleele respective, se deformează mult mai puţin rămînînd practic ca orbitali atomici nedeformaţi. Deci la formarea orbitalilor moleculari participă numai orbitalii atomici din straturile de valenţă a atomilor parteneri. Pentru ca orbitalii atomici să genereze orbitali moleculari trebuie să satisfacă trei condiţii

1. energia orbitalilor atomici să fie apropiată ;
2. suprapunerea orbitalilor atomici să fie cît mai mare
3. orbitalii atomici să aibă aceeaşi simetrie faţă de axa moleculară.

Numărul orbitalilor moleculari formaţi este egal cu numărul orbitalilor atomici din care provin. Ca şi în cazul T.L.V. la calcularea funcţiei de undă a orbitalului molecular se aplică metoda combinării liniare. Deci, dacă din doi atomi a şi b se formează o moleculă , $\psi_{mol}$ este dată de relaţia :

$$\psi_{mol} = C_a\psi_a \pm C_b\psi_b$$

Coeficienţii $C_a$ şi $C_b$ reprezintă fracţiunile din funcţiile de undă ale atomilor a şi b .

Cînd se face însumarea funcţiilor de undă se obţin orbitali moleculari de legătură ( $\psi_{mol}$ ) iar cînd se face scăderea se obţin orbitali moleculari de antilegătură ( $\psi^*_{mol}$ ) .

Deci din doi orbitali atomici se obţin doi orbitali moleculari : unul de legătură şi unul de antilegătură. Din n orbitali atomici se obţin n orbitali moleculari : n/2 de legătură şi n/2 de antilegătură .

Dacă se calculează pătratul funcţiei de undă care e proporţional cu densitatea de sarcină , se constată, că între nucleele a-b, $\psi^2_{mol}$ are valoare mare iar $\psi^{*2}_{mol}$ se anulează la mijlocul distanţei .

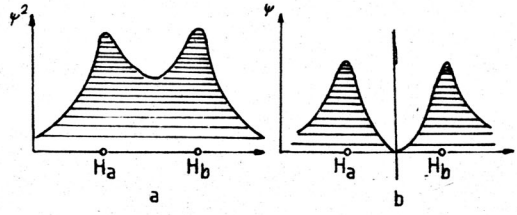



Fig. 3.16. Valoarea densității de sarcină între nuclee în OM de legătură (1) și OM de antilegătură (2)

Energia orbitalului molecular de legătură este mai mică decît energia orbitalilor atomici inițiali ; energia orbitalului molecular de antilegătură este mai mare (fig.3.17) decît energia orbitalilor atomici.

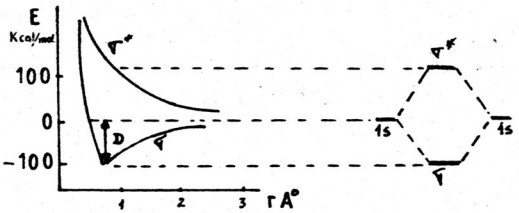



Fig.3.17. Corelația între curbele de energie ale sistemului format din 2 atomi de H și reprezentarea nivelelor de energie ale orbitalilor moleculari .-

Pentru realizarea legăturilor , T.O.M. prevede ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari formați . In această teorie nu se impune , ca în T.L.V. ,compensarea de spin.Ocuparea orbitalilor moleculari cu electroni se face respectîndu-se aceleași condiții ca la ocuparea orbitalilor atomici și anume:

1.- principiul construcției ( în ordinea crescătoare a energiei );

2.- principiul excluziunii al lui Pauli ;

3.- regula lui Hund .

Orice pereche de electroni ce se află plasată într-un orbital molecular de antilegătură anulează legătura realizată de prezenţa perechii de electroni din orbitalul molecular de legătură. Dacă există un singur electron, nu o pereche, legătura este doar slăbită.

Tipul orbitalilor atomici participanţi determină şi tipul orbitalilor moleculari rezultaţi .

Din contopirea a doi orbitali atomici s , sau a unui orbital atomic de tip s cu un lob al unui orbital atomic de tip p sau d , se obţin orbitali moleculari de tip $\sigma$ .

Dacă se contopesc doi orbitali p ( ambii lobi) sau doi lobi ai orbitalilor d sau f ( de la un atom ) cu cîte doi lobi ai orbitalilor p,d,sau f ( de la alt atom) se obţin orbitali moleculari de tip $\pi$ .

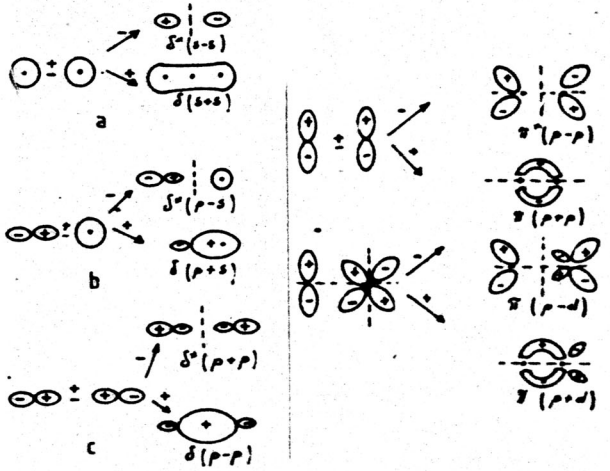



Fig.3.18. Configuraţia orbitalilor moleculari .

Energia orbitalilor moleculari este redată mai jos :

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz} \ldots$$

Această înşiruire este aproximativă şi e indicată pentru o moleculă biatomică homonucleară cu nucleele atomice aşezate pe axa Oz . In cazul moleculelor cu mai mulţi atomi, a moleculelor complexe, s-a constatat că ordinea energetică a orbitalilor moleculari este alta .

Mulliken a dat o notaţie mai generală pentru orbitalii moleculari fără a indica orbitalii atomici de proveniență .

Astfel $\sigma_{2s}$ este notat cu z

$\sigma^*_{2s}$ " " " y

$\sigma_{2pz}$ " " " x

$\pi_{2px} = \pi_{2py}$ " " " w

$\pi^*_{2px} = \pi^*_{2py}$ " " " v

$\sigma^*_{2s}$ " " " u

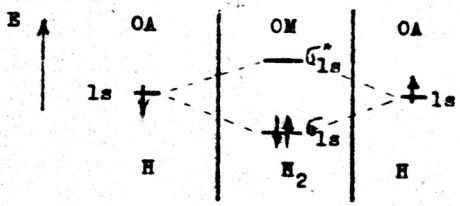
Teoria orbitalilor moleculari operează cu nişte scheme numite <u>diagrame celulare</u> care indică ordinea energetică şi ocuparea cu electroni a orbitalilor moleculari. O diagramă celulară constă din trei secţiuni . In secţiunile laterale sînt indicaţi orbitalii atomici a atomilor componenţi ( ordinea energetică şi aşezarea electronilor) ; în secţiunea centrală se trasează orbitalii moleculari şi modul cum sînt ocupaţi ei cu electroni.

O molecula . este caracterizată şi prin <u>ordinul de legătură</u> (O.L.) sau <u>multiplicitatea legăturii</u> care ne indică numărul de legături realizate în moleculă.

Ordinul de legătură este dat de diferenţa dintre numărul perechilor de electroni de pe O.M. de legătură şi OM de antilegătură.

T.O.M. , spre deosebire de T.L.V. ne dă posibilitatea să ne explicăm existenţa ionilor $H_2^-$ , $H_2^+$ , a moleculei radical HeH , a paramagnetismului moleculei $O_2$ .

**Molecula de $H_2$** . $H = 1s^1$

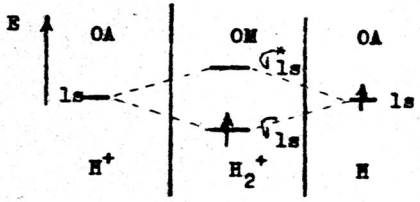



$H_2=(\sigma_{1s})^2$

OL=1-0=1

Se formează deci un OM de tip $\sigma$ .

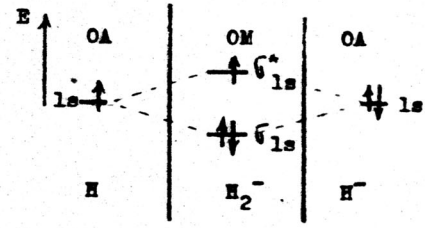
**Ionul de $H_2^+$** . se formează dintr-un atom de hidrogen ($1s^1$) și un ion de hidrogen( $H^+$ ($1s^0$)




$H_2^+ = (\sigma_{1s})^1$

OL= $\frac{1}{2}$ -0 = $\frac{1}{2}$

**Ionul $H_2^-$** .- se formează dintr-un atom de hidrogen ($1s^1$) și un ion hidrură $H^-(1s^2)$



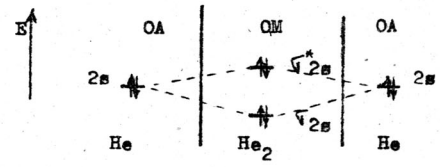

$H_2^- = (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^1$

OL= 1- $\frac{1}{2}$ = $\frac{1}{2}$

Ionul este nestabil datorită prezenței unui electron în $\sigma^*_{1s}$ .

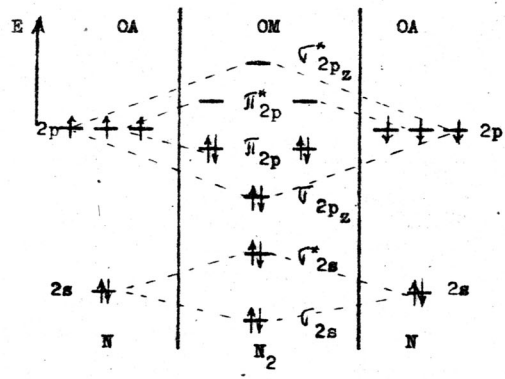
**Radicalul HeH** - format din atom de hidrogen ($1s^1$) și atom de heliu ($1s^2$).
Diagrama celulară ,structura electronică și OL sînt asemănătoare cu ale $H_2^-$.

Molecula de $He_2$ - TOM explică inexistenţa acestei molecule




OL = 1-1 = 0
molecula nu se formează

Molecula de $N_2$ - N $1s^2 2s^2 2p^3$




OL = 4-1 = 3

Se formează 3 OM de legătură : 1 OM de tip $\sigma$ şi 1 OM de tip $\pi$ .

Structura electronică a moleculei este :

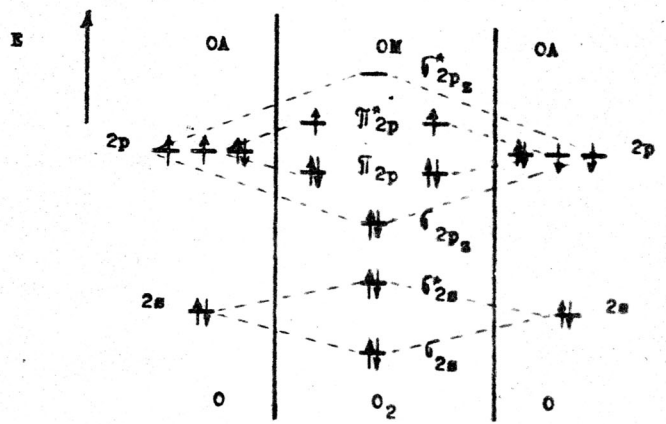
$$N_2 = \left[K,K\ (\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x}=\pi_{2p_y})^4\right]$$

După Mulliken structura este :

$$N_2 = \left[K,K\ (z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4\right]$$

Intrucît orbitalii nivelului K (n=1) sînt puţin deformaţi şi nu participă efectiv la formarea orbitalilor moleculari ,în diagramă ei nu au mai fost trecuţi .In structura electronică a moleculei se notează totuşi cele două nivele K ale atomilor de azot.

Molecula de $O_2$ . O $1s^2 2s^2 2p^4$




$$OL = 4 - \left( 1 + 2\,\frac{1}{2} \right) = 2$$

Deci în molecula de oxigen se formează 1 OM de tip $\sigma$ şi 2 OM de tip $\pi$ ; deoarece în orbitalii de antilegătură de tip $\pi$ există cîte un electron, efectul de legare este redus la jumătate , ceeace echivalează cu o legătură $\pi$ .

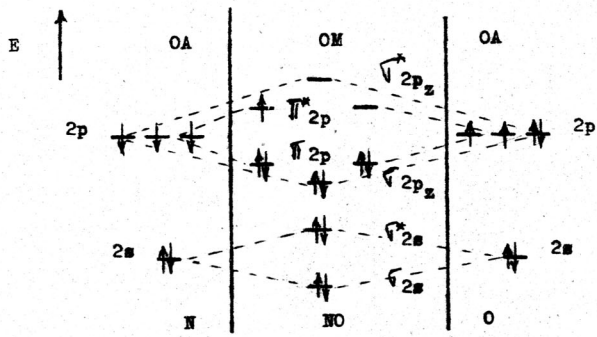
$$O_2 = \left[ K_1 K (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px}=\pi_{2py})^4 (\pi^*_{2px}=\pi^*_{2py})^2 \right] \quad \text{sau}$$

$$O_2 = \left[ K_1 K\, (z\sigma)^2 (y\sigma)^2 (x\sigma)^2 (w\pi)^2 (v\pi^*)^2 \right]$$

Paramagnetismul moleculei de oxigen este explicat prin prezenţa a 2 electroni neîmperecheaţi în OM $\pi^*_{2p}$ .

In mod asemănător se pot trasa diagrame celulară şi pentru molecule heteronucleare , exemplu pentru NO ,CO, HF .

Molecula NO . N $1s^2 2s^2 2p^3$ ; O $1s^2 2s^2 2p^4$




Molecula e paramagnetică datorită electronului impar din OM $\pi^*_{2px}$ .

$$OL = 4 - (1 + \frac{1}{2}) = \frac{5}{2} = 2 . \frac{1}{2}$$

Deci se formează OM de tip $\sigma$, 1 OM de tip $\pi$ şi apare efectul a 1/2 OM de tip $\pi$ .

$$NO = \left[ K,K \ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2pz})^2 (\pi_{2px}=\pi_{2py})^4 (\pi^*_{2px}=\pi^*_{2py})^1 \right]$$

Structura moleculelor de CO şi HF este :

$$CO = \left[ K,K \ (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}=\pi^*_{2p_y})4 \right]$$

$$HF = \left[ K \ (\sigma_{1s2p})^2 (2s^2 2p^4 - OM_n) \right] \qquad OM_n - \text{OM de nelegătură}$$

$$F_2 = \left[ K,K (\sigma_{2s})^2 (\sigma^*_{2s})^2 (\sigma_{2p_z})^2 (\pi_{2p_x}=\pi_{2py})^4 (\pi^*_{2p_x}=\pi^*_{2p_y})^4 \right]$$

$$OL = 4 - 3 = 1$$

### 3.4.7. Molecule poliatomice cu legături $\pi$ delocalizate .

Există unele molecule poliatomice a căror structură sînt greu de reprezentat prin formule electronice simple ; mai mult, pentru aceeaşi moleculă se pot scrie mai multe structuri electronice , la fel de satisfăcătoare .

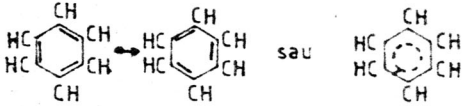
Astfel putem cita : $C_6H_6$ , $O_3$ , $HNO_3$, $H_2CO_3$, $N_2O$, $CO_2$, etc.

Cele două teorii - TLV şi TOM - au încercat ,pe căi diferite să soluţioneze problema .

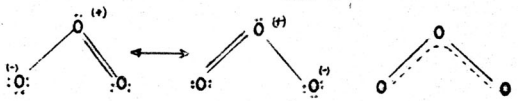
Metoda LV , încearcă să reprezinte aceste molecule prin formularea unor structuri limită ce se deosebesc între ele prin poziţia unei legături $\pi$ şi a unor perechi de electroni neparticipanţi , poziţia nucleelor rămînînd neschimbată.

Nici una din structurile limită nu reprezintă structura reală a moleculei , repartiţia reală a electronilor fiind intermediară între structurile presupuse. Se spune că structura reală " rezonează " între structurile limită . Aceste structuri în rezonanţă explică distanţele reale dintre atomi , precum şi valoarea reală a energiei de legătură dintre atomi.

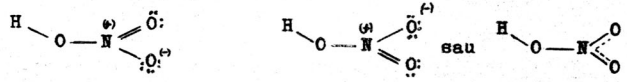
Benzenul - $C_6H_6$ . Molecula este plană şi conţine 6 legături covalente , egale între ele, C-C de 1,39 Å . Atomii de carbon suăr hibridizare $sp^2$ , unghiul dintre legături fiind de 120 $^o$ . Se ştie că o legătură dublă C=C are 1,34 Å . De aici se trage concluzia că , întrucît cele 6 legături C-C sînt egale şi de o lungime intermediară, între o legătură simplă şi una dublă , pentru benzen , cele două structuri limită tip Kékule sînt în rezonanţă :



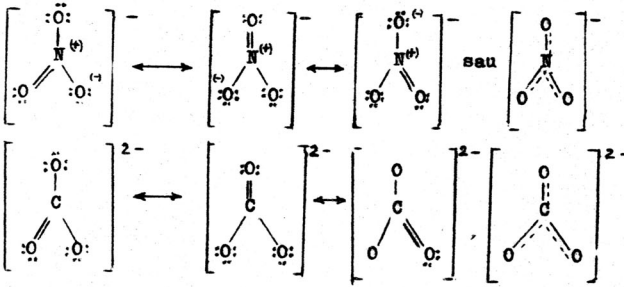

Molecula de ozon - $O_3$ - are 2 legături O-O egale şi de 1,278 Å . O legătură simplă O-O e de 1,30 Å iar legătura dublă O=O e de 1,10 Å . Deci între atomii de oxigen există distanţe egale şi cuprinse între o legătură simplă şi una dublă . Pentru explicarea structurii se dau 2 forme în rezonanţă .



Molecula $HNO_3$ , în mod asemănător poate fi reprezentată prin două structuri limită, diferite între ele prin poziţia legăturii $\pi$ şi a perechilor de electroni neparticipanţi. O legătură simplă N-O are 1,37 Å iar o legătură dublă N=O are 1,15 Å . Cum în $HNO_3$ există două legături N-O egale şi de 1,22Å cele două structuri propuse sînt :



Ionul azotat $-NO_3^-$ - ca şi ionul carbonat-$CO_3^{2-}$- prezintă cîte trei forme în rezonanţă :



- Metoda OM explică echivalenţa legăturilor din aceste tipuri de molecule prin formare de orbitali moleculari extinşi deasupra întregii molecule .

Molecula de benzen - $C_6H_6$ - conţine 6 legături C-C . Fiecare atom de carbon , hibridizat $sp^2$ , foloseşte doi hibrizi $\sigma$ pentru realizarea a două legături C-C şi al treilea hibrid $\sigma$ pentru realizarea legăturii C-H .

Al patrulea electron de la fiecare atom de carbon , rămîne într-un orbital p neintrat în hibridizare .

Fig. 3.19. Formarea OM $\pi$ extins la molecula de benzen.

Cei şase orbitali p puri de la 6 atomi de carbon se contopesc şi formează un orbital molecular $\pi$ extins deasupra întregii molecule de benzen .

In mod asemănător apar orbitalii extinşi şi în cazul moleculei de $O_3$ ,$HNO_3$, $NO_3^-$ , etc ( fig. 3.2o)

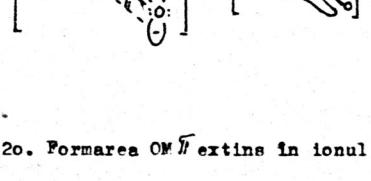


Fig.3.2o. Formarea OM $\pi$ extins în ionul $NO_3^-$

**Orbitalii delocalizaţi (extinşi)** se întîlnesc cel mai frecvent în combinaţiile elementelor care au număr mic de electroni disponibili pentru orbitalii atomilor constituienţi; această situaţie se întîlneşte mai ales la elementele perioadei cu n=2. Apariţia orbitalilor de tip $\pi$ delocalizaţi măreşte stabilitatea moleculei ,căci ei se extind pe toţi atomii ce compun molecula . După numărul atomilor din moleculă asupra cărorra se extinde norul electronic al legăturii,deosebim mai multe tipuri de legături: **Legături** $\pi$ tricentrice ( $O_3$,$NO_2$,$NO_2^-$), $\pi$ tetracentrice ( $CO_3^{2-}$,$NO_3^-$), $\pi$ hexacentrice ( $C_6H_6$,$C_5H_5N$ ). Moleculele în care OM se extind pe întreaga moleculă sînt mai stabile decît acele molecule în care OM extinşi aparţin numai la o parte din atomii moleculei ; de ex. stabilitatea speciilor oxigenate ale C variază în ordinea $CO_3^{2-} > CO_3H^- > H_2CO_3$

### 3.4.8. Legătura tricentrică. Molecule deficitare în electroni.

Unele elemente ( Be, B, Al ) au puţini electroni în stratul de valenţă şi realizarea configuraţiei de octet ar necesita primirea unui număr mai mare de electroni decît poate reţine sarcina nucleară.

Aceste elemente se numesc deficitare în electroni, iar combinaţiile formate de ele se numesc compuşi deficitari în electroni . In acelaşi timp , ele avînd volum atomic mic ,au tendinţa mai mare de a forma combinaţii covalente. Datorită faptului că în jurul elementului generator de moleculă (Be,B) nu există 8 electroni , moleculele corespunzătoare sînt nestabile, stabilizarea făcîndu-se uneori prin dimerizare sau polimerizare. S-a constatat că în aceste cazuri se realizează legături între mai mulţi atomi ( 3 atomi sau 3 centre) numai cu cîte o pereche de electroni.

$BeCl_2$ , în stare de vapori , este monomeră iar în stare solidă s-a dovedit a fi polimeră. După cum s-a arătat mai înainte ,în molecula $BeCl_2$ , atomul de beriliu suferă hibridizare sp ( digonală ) .

Pentru a explica structura polimerului ($BeCl_2$) se admite că atomul de beriliu suferă hibridizare $sp^3$ , doi orbitali hibrizi avînd cîte un electron iar ceilalţi doi orbitali hibrizi neavînd electroni . În momentul formării moleculei orbitalii hibrizi ai atomilor de beriliu se acoperă cu orbitali de tip p de la atomii de clor ,în aşa fel încît între 3 atomi (centre) se realizează o legătură cu 2 electroni ( fig. 3.21 )

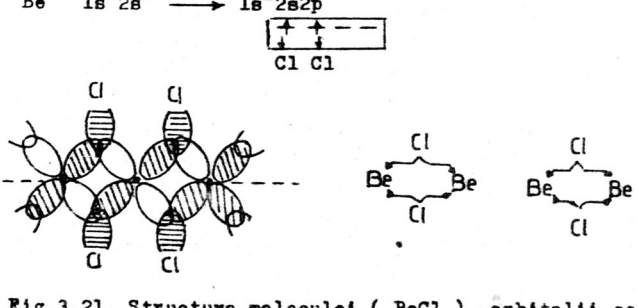
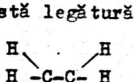



Fig.3.21. Structura moleculei ( $BeCl_2$)$_n$-orbitalii ce conţin electron au fost haşuraţi.

Hidrurile borului . Atomul de bor este şi el deficitar în electroni ( B $1s^2 2s^2 2p^1$ ) . Cu toate acestea se cunoaşte o serie extinsă de hidruri în legătură de trei centre : $B_2H_6$ , $B_4H_{10}$ , $B_5H_9$, $B_5H_{11}$, $B_{10}H_{14}$, etc.

$B_2H_6$ - In molecula de diboran s-a constatat că nu există legătură B-B , deci nu poate avea structură de etan .



In cazul acesta , s-a admis că atomul de bor suferă hibridizare $sp^3$ , trei orbitali hibrizi conţinînd cîte un electron. Acoperirea orbitalilor hibrizi ai atomului de bor cu orbitalul s de la atomul de hidrogen se face în aşa fel încît se realizează perechi de electroni între 3 atomi. In molecula $B_2H_6$ doi atomi de hidrogen participă la legătura tricentrică iar ceilalţi patru atomi formează legături bicentrice ( fig. 3.22 )

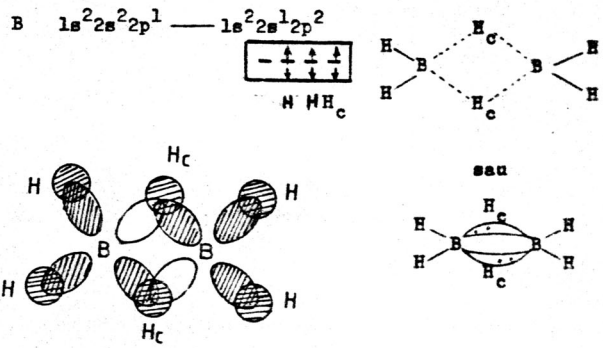



Fig.3.22. Structura moleculei $B_2H_6$

In molecula $B_2H_6$ cei doi atomi de hidrogen legaţi tricentric sînt mai depărtaţi ($B....H_c = 1,33$ Å ) şi înlocuirea lor cu alte grupări duce la distrugerea moleculei. Ceilalţi 4 atomi de hidrogen legaţi covalent sînt la 1,19 Å faţă de bor şi pot fi înlocuiţi cu alte grupări (ex. $CH_3$) fără ca molecula să se distrugă .

Distanţa dintre doi atomi de bor e mult mai mare şi egală cu 1,77 Å .

Legătura tricentrică se mai numeşte şi legătură tip banană şi se întîlneşte şi în alte tipuri de molecule.

$B_4H_{10}$ . Structura tetraboranului a fost dedusă cu ajutorul spectrele de raze X. După valoarea unghiurilor de legătură ,se presupune că molecula se întinde de-a lungul a 2 feţe de octaedru (fig.3.23.) In molecula de $B_4H_{10}$ există 7 legături covalente bicentrice :

- o legătură $\sigma$ $B_1 - B_1$
- 2 legături $\sigma$ $B_1 - H$
- 4 legături $\sigma$ $B_2 - H$
- 4 legături tricentrice $B_1 \ldots H_c \ldots B_2$.

Unghiul dintre planuri este de $98^o$.

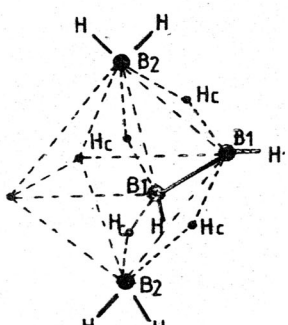



Fig. 3.23
Structura moleculei $B_4H_{10}$

Borul formează o serie extinsă de hidruri în care apar nu numai legături tricentrice ci şi tetracentrice şi pentacentrice. De ex. în $B_5H_9$ apare un sistem pentacentric de 5 atomi de bor. In unii borani superiori apar şi legături tricentrice de tipul B....B....B.

Legătură tricentrică apare şi în unele molecule formate de elementele gr. III A ( Al,Ga,In.) Uneori în legătura tricentrică apar şi radicali organici ($CH_3$,$C_2H_5$) : $Al_2Cl_6$ ,$Al_2Br_6$,$Ga_2Cl_6$, $Al_2(CH_3)_6$.

Din calcule termochimice s-a determinat energia legăturii tricentrice şi s-a ajuns la concluzia că este o legătură stabilă.

| Legătura | Tipul | Energ.dis.Kcal/mol. |
|---|---|---|
| B-H | $\sigma$ | 93,1 |
| B-B | $\sigma$ | 83,1 |
| B...H...B | Tricentrică | 107,2 |
| B...B...B | Tricentrică | 97,7 |

Stabilitatea legăturii tricentrice este dovedită şi de faptul că,în procesul de polimerizare a unor borani, legăturile B....H.....B nu se distrug.

### 3.4.9. Caracteristicile legăturii covalente şi proprietăţile substanţelor ce conţin legătură covalentă.

Legătura covalentă este o legătură saturată ,dirijată în spaţiu ,puternică , cu energii cuprinse între 3o şi 2oo Kcal/mol . Distanţele interatomice au valori 1,2-2,4 Å .Cînd în molecule apar şi legături π energia de legătură creşte iar lungimea legăturii scade.

Raza covalentă a unui atom dintr-o moleculă biatomică homopolară este egală cu jumătate din distanţa interatomică ($H_2$ ,$F_2$, $Cl_2$) . In cazul unei molecule biatomice heteronucleare AB raza covalentă a unui atom se calculează făcînd media aritmetică a distanţelor A-A şi B-B .

Energia de legătură , în cazul moleculelor heteronucleare (AB) s-a dovedit a fi mai mare decît media aritmetică a energiilor de legătură A-A şi B-B . L. Pauling atribuie acest fapt unei rezonanţe între forma ionică şi cea covalentă.

Tabel 3.13.

Energii de legătură (E) ,lungimi de legătură (l) şi raze covalente (r) .

| Legătura | E (Kcal/mol) | l (Å) | r (Å) |
|---|---|---|---|
| H - H | 1o4,2 | o,742 | o,31 |
| Cl - Cl | 58 | 1,98 | o,99 |
| O - O | 35 | 1,48 | o,65 |
| O = O | 117 | 1,22 | o,55 |
| C - C ($C_2H_6$) | 83 | 1,54 | o,77 |
| C = C ($C_2H_4$) | 147 | 1,34 | o,665 |
| C ≡ C ($C_2H_2$) | 194,3 | 1,2o | o,6o |

Se observă că lungimile de legătură precum şi energia legăturii sînt dependente şi de natura moleculei (tipul de parteneri , tipul de hibridizare) .

O altă caracteristică a moleculelor ce conţin legătură covalentă este momentul de dipol (dipolmomentul) μ .

$$\mu = e \cdot d$$ unde

μ - momentul de dipol măsurat în Debye (D)

e - sarcina electrică

d - distanţa dintre poli

Moleculele homeonucleare au $\mu = 0$ pe cînd cele heteronucleare au $\mu \neq 0$ . Sînt cazuri totuşi, cînd molecule poliatomice ($CO_2$,$CS_2$) cu atomi cu electronegativitate diferită, fiecare legătură prezentînd polaritate , au dipolmomentul total egal tot cu zero . Structura acestor molecule fiind simetrică momentele de dipol se compensează , rezultanta fiind zero .

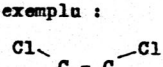
O = C = O  S = C = S

Tabel 3.14.

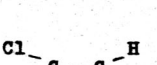
Momente de dipol pentru unele molecule .

| Compusul | $\mu$ (D) | Compusul | $\mu$ (D) | Compusul | $\mu$ (D) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$,$N_2$,$O_2$,$Cl_2$ | 0 | $CC_2$ | 0 | $H_2O_2$ | 2,1 |
| $CH_4$,$SiH_4$ | 0 | $C_6H_5.CH_3$ | o,45 | $C_6H_6$ | 0 |
| $CCl_4$ | 0 | HF | 1,91 | $C_6H_5CH_3$ | o,45 |
| $C_2H_4$,$C_2H_6$ | 0 | HCl | 1,o8 | $C_6H_5Cl$ | 1,55 |
| CO | o,12 | HBr | o,8o | cis $C_2H_2Cl_2$ | 1,75 |
| NO | 0,14 | $H_2O$ | 1,84 | trans $C_2H_2Cl_2$ | 0 |
| | | $H_2S$ | o,89 | | |
| | | $NH_3$ | 1,46 | | |

Dipolmomentul ne indică şi existenţa izomerilor cis şi trans , de exemplu :



cis diclor etilenă
$\mu$ = 1,75 D



trans diclor etilenă
$\mu$ = 0

sau în cazul derivaţilor diclorurati ai benzenului

$\mu$ = 0 D

$\mu$ = 2,2 D

$\mu$ = 1,4 D

$\mu$ = 0 D

Cînd dipolmomentul are valoare mare se trage concluzia fie că molecula este asimetrică ($NH_3$,$H_2O$,$H_2O_2$ ) fie că legătura covalentă are caracter parţial ionic ( HCl, HBr ) .

Substanţele cu legătură covalentă nu conduc curentul electric nici în stare topită ,nici dizolvate (neelectroliţi). Ele se dizolvă în solvenţi nepolari (organici); Se găsesc în toate stările de agregare dar moleculele cu masă molară mică au volatilitate mare ( gaze sau lichide ) .Cele mai mici puncte de fierbere şi de topire cunoscute se întîlnesc la molecule cu legături covalente deoarece la fierbere şi la topire se rup numai forţele slabe de legătură (Van der Waals ) dintre molecule.

Tabel 3.15.
Puncte de fierbere şi de topire ale unor compuşi covalenţi volatili.

| Compusul | p.t. (°C) | p.f. (°C) | Compusul | p.t. (°C) | p.f. (°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| $BCl_3$ | -lo7 | 18 | $PH_3$ | -133 | -87 |
| $SiF_4$ | -9o,3 | -95,5 | $SbCl_5$ | 3 | 14o |
| $SiH_4$ | -185 | -112 | $SF_6$ | - 56 | -63,8 |
| $SnCl_4$ | - 3o,2 | 114 | $S_2Cl_2$ | - 8o | 138 |
| $PF_5$ | - 93,2 | - 84,5 | $TiCl_4$ | - 23,22 | 135,9 |

Cînd la topire sau la fierbere se rup legături covalente constantele respective au valori mari , de exemplu :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| diamant | p.t. | 355o | p.f. | 4827 |
| siliciu | " | 141o | " | 2355 |

In stare solidă cristalizează în reţele atomice sau moleculare .In cazul reţelelor atomice ( C-diamant ,Si ,Ge,ZnS, CSi,BeO,ZnO ) densitatea de sarcină electronică are o valoare finită între nodurile reţelei (fig.3.26.a); la reţelele moleculare (gaze rare,$CO_2$,$As_4O_6$,$I_2$,$S_8$) densitatea de sarcină scade la zero între nodurile reţelei ( fig.3.26.b)

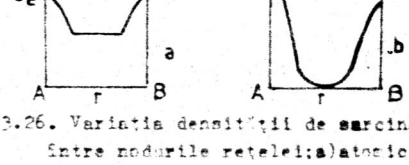



Fig.3.26. Variaţia densităţii de sarcină electronică între nodurile reţelei:a)atomice;b)moleculare.

### 3.5. Legături slabe între molecule .

S-a observat că înafara legăturilor chimice ce se stabilesc între atomii unei molecule mai există şi alte forţe de legătură ce se stabilesc între molecule. Ele sînt forţe slabe de legătură ( cîteva Kmal/mol) ce determină asociaţii moleculare şi drept consecinţă o serie de anomalii în proprietăţile compuşilor respectivi. Natura lor este de tip electrostatic şi acţionează la distanţe de 2-6 Å .

#### 3.5.1. Forţe Van der Waals .

Acest tip de forţe explică de ce gazele monoatomice (He,Ne,Ar) sau gazele biatomice nepolare ($H_2$,$N_2$,$O_2$,$F_2$,$Cl_2$) HCl, $CH_4$ ) se lichefiază sau cristalizează la temperaturi joase. Deasemenea ele explică forţele de coeziune la lichide, la solide ce prezintă reţele moleculare, explică abaterile gazelor reale de la legile gazelor ideale.

Forţele Van der Waals cuprind trei tipuri de interacţiuni între atomi sau molecule nelegate chimic .

-Forţe de orientare (forţe W.H.Keesom). Acest tip de forţe apar între moleculele polare şi constau în orientarea şi atracţia dipolilor permanenţi din moleculă. Efectul Keesom este maxim la $0^oK$ şi scade odată cu creşterea temperaturii, căci agitaţia termică se opune efectului de orinetare şi atracţiei dipol-dipol.

Energia potenţială a forţelor de orinatare este dată de relaţia :

$$E_o = -\frac{2}{3}\frac{\mu^2}{r^6 KT}$$

în care : $\mu$ este dipolmomentul moleculei ; r- distanţa intermoleculară; K- constanta lui Boltzmann (R/N) ;T- temperatura absolută .

Deci energia potenţială corespunzătoare acţiunii de orientare este invers proporţională cu temperatura absolută şi cu puterea a şasea a distanţei intermoleculare r .

- Forţe de inducţie ( efect P. Debye )

Aceste forţe apar între o moleculă polară şi una nepolară , dipolul permanent inducînd un dipol în molecula vecină; efectul total de atracţie .Momentul dipolilor induşi este foarte mic şi atracţia reciprocă este foarte slabă. Energia potenţială medie corespunzătoare efectului Debye este dată

de relaţia :

$$E_i = - \frac{2 \alpha \mu^2}{r^6}$$

în care $\alpha$ este polarizabilitatea moleculei ; $\mu$ - dipolmomentul moleculei ; r- distanţa intermoleculară .

Se observă că aceste forţe nu depind de temperatură.

- Forţe de dispersie ( efect de dispersie F.London)

Forţele de dispersie apar atît la molecule nepolare cît şi la cele polare .Fiecare atom este caracterizat de o stare staţionară. In acelaşi timp atît electronii din învelişul electronic cît şi nucleele atomice efectuează în mod continuu vibraţii .Acestea fac ca pentru perioade foarte scurte de timp să apară dipoli în moleculele nepolare datorită deformării învelişului electronic. In moleculele polare dipolii permanenţi se măresc. Formarea acestor dipoli induce dipoli în moleculele vecine , rezultatul fiind (în final) tot de atracţie.

Energia potenţială medie este dată de relaţia :

$$E_d = - \frac{3}{4} \frac{h \nu_0 \alpha^2}{r^6}$$

în care h este constanta lui Planck ; $\nu_0$ -frecvenţa vibraţiilor învelişului electronic ; $\alpha$ - polarizabilitatea moleculei; r - distanţa intermoleculară .

Aceste trei tipuri de forţe constituie forţele Van der Waals şi ele se manifestă fie parţial fie în totalitate atît la substanţele formate din molecule nepolare cît şi la cele formate din molecule polare. La substanţele formate din molecule nepolare forţele van der Waals se manifestă numai prin efectul de dispersie. La cele formate din molecule polare se manifestă toate cele trei efecte, dar efectul de inducţie este totdeauna slab, iar efectul de dispersie cel mai puternic . Contribuţia acestor efecte este simultană şi variază în funcţie de tipul de moleculă .

Forţele Van der Waals se caracterizează prin :

- distanţa de echilibru de 3-4 Å ,maxim 6 Å ;
- energia de legătură mică o,o2 -2 Kcal/mol
- natura electrostatică ;
- sînt neorientate, nesaturate căci nu depind de transferul unor electroni de la un atom la altul sau de la o moleculă la alta ;
- ele singure nu pot da naştere la legături

chimice ;

- se manifestă între atomi neutri sau molecule cu învelişuri electronice stabile ;

- determină miscibilitatea reciprocă a lichidelor , solubilitatea neelectroliţilor în lichide , solubilitatea gazelor nepolare ( $H_2$,$O_2$,$N_2$) ;

- determină clivajul unor cristale moleculare ( între straturi de exercită forţe Van der Waals ) ca grafit, $CdCl_2$, $CdI_2$ ,$BiI_3$ ,$HgBr_2$ ,$HgI_2$,$MoS_2$,$WS_2$ );

La distanţe foarte mici între molecule forţele de atracţie sînt anulate de forţele de repulsie ce apar între învelişurile electronice ale moleculelor .Aceste forţe repulsive cresc mai repede cu micşorarea distanţei decît forţele atractive. De aceea sub o anumită distanţă intermoleculară moleculele nu se mai atrag ci se resping .Distanţa minimă pînă la care se apropie două molecule este dublul aşa numitei raze Van der Waals .

### 3.5.2. Legătura de hidrogen ( de proton ).

Multe substanţe în stare lichidă prezintă o serie de anomalii în ce priveste unele proprietăţi fizice ca : temperatură de topire , fierbere , căldură latentă de vaporizare capacitate calorică , densitate , etc. De exemplu : $CH_4$ ,$H_2O$, $NH_3$ ,HF se comportă mult diferit faţă de hidrurile elementelor vecine .

Tabel 3.16.

Puncte de topire şi de fierbere pentru unele hidruri.

| în $^oC$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $H_2O$ | HF |
|---|---|---|---|---|
| p.t. | - 184 | -78 | 0 | -83 |
| p.f. | - 164 | -33 | + loo | + 19,5 |
| | $SiH_4$ | $PH_3$ | $SH_2$ | HCl |
| p.t. | - 185 | -133 | -85 | -115 |
| p.f. | - 112 | -87 | -61 | -85 |

Aceste anomalii se explică prin formarea în stare lichidă a unor asociaţii moleculare în care moleculele se atrag între ele prin forţe slabe de legătură . Pentru a se realiza o legătură de hidrogen este necesar ca să existe un atom de hidrogen legat covalent şi doi atomi puternic electronegativi ca F ,O ,N , Cl ( cu $\chi > 3$ ) . Schema realizării unei legături de hidrogen este :

$$X - H \ldots\ldots Y$$

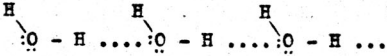
în care X şi Y sînt doi atomi cu electronegativitate mare .

Tăria legăturii de hidrogen descreşte în ordinea scăderii electronegativităţii deci în ordinea :

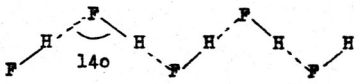
$$F > O > N > Cl$$

Cele mai frecvente legături de hidrogen sînt :

O-H...O ; N-H...O ; F-H...F



$(H_2O)_n$




$(HF)_n$ n=2-5

Atomul de hidrogen legat covalent are sarcina nucleară ecranată doar de doi electroni. Cînd este legat covalent de un element X mai electronegativ , norul electronic este atras mai puternic de elementul partener (O,N,F) şi nucleul de hidrogen (protonul) poate exercita o forţă de atracţie asupra altui element electronegativ Y . Atracţia protonului slab ecranat se exercită asupra uneia din perechile de electroni neparticipanţi de la atomul Y . Deci natura acestei legături este electrostatică .

Au mai apărut şi alte teorii asupra naturii legăturii de hidrogen .

Astfel în 1957 C.A. Coulson admite că legătura de hidrogen se realizează prin suprapunerea mai multor tipuri de forţe: a) forţe repulsive ; b) forţe de atracţie ce sînt atît de natură electrostatică cît şi de natură covalentă .

Alţi cercetători ( Piementel,1951 , Paoloni ,1959 ) consideră că această legătură e de natură covalentă şi caută să aplice ambele metode : L.V. şi O.M.

Prin T.L.V. se explică prin atracţia electrostatică pe care o exercită protonul asupra norului unei perechi de electroni neparticipanţi de la perteneri. Ea mai admite formarea de structuri limită dintre care unele sînt ionice iar altele covalente .

In cazul gheţei se ştie că sînt antrenaţi în legătură ambele perechi de electroni neparticipanţi de la atomul de oxigen . Pentru o legătură se consideră 4 structuri limită:

$$O - H \ldots O' \longleftrightarrow O \ldots H - O' \longleftrightarrow O^{-} \ldots H^{+} - O' \longleftrightarrow O - H^{+} \ldots O'^{-}$$

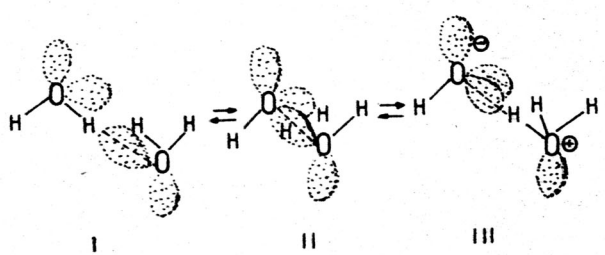
covalente ionice

Pentru ionul bifluorură $HF_2^-$ se consideră patru structuri limită covalente şi două structuri ionice :

$$\left[F^{\delta-} - H \ldots F^{\delta-}\right] \longleftrightarrow \left[F^{\delta+} \ldots H \longrightarrow F^{\delta-}\right] \longleftrightarrow \left[F \ldots H^{\delta+} \ldots F^{\delta-}\right] \longleftrightarrow \left[F^{\delta+} \ldots H \ldots F^{\delta-}\right]$$

$$\longleftrightarrow \left[F^{-}H - F\right] \longleftrightarrow \left[FHF^{-}\right]$$

T.O.M. interpretează legătura de hidrogen prin formare de orbitali moleculari tricentrici ce aparţin deci la 3 atomi De exemplu în cazul moleculai de apă participă la formarea orbitalului molecular tricentric doi orbitali atomici $sp^3$ hibridizaţi ce conţin cîte o pereche de electroni neparticipanţi de la doi atomi de oxigen ( fig. 3.27)



I II III

Fig. 3.27 . Formarea legăturii de hidrogen prin realizare de O.M. tricentrică.

Legătura de hidrogen generează structuri polimere în stare solidă ( ghiaţa , $H_3BO_3$ , etc.)

Distanţele dintre atomii electronegativi sînt de maxim 4 Å. Mai jos se readau cîteva distanţe X - H....Y pentru diferite molecule :

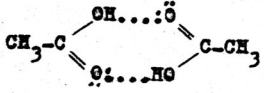
| | | | |
|---|---|---|---|
| O ... O | $H_2O$ | gheaţă | 2,76 Å |
| F ... F | $(HF)_n$ | | 2,5 Å |
| N ... N | $(NH_3)_n$ | | 3,38 Å |

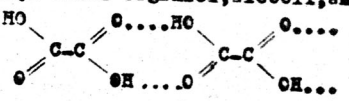
După modul cum se realizează legătura de hidrogen apar două grupe de asociaţii moleculare :

a- combinaţii cu legături intermoleculare

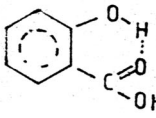
b. combinaţii cu legături intramoleculare .

Legături de hidrogen intermoleculare se realizează la apă, amoniac,ac. fluorhidric,diferiţi acizi organici,alcooli,amine.

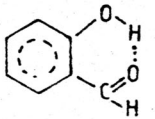




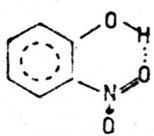
Legături de hidrogen intramoleculare se realizează în cadrul aceleaşi molecule : acid salicilic,aldehida salicilică, o,nitrofenol :



acid salicilic



ald.salicilică



o-nitrofenol

## Caracteristicile legăturii de hidrogen

Legătura de hidrogen este caracterizată de următoarele :

- nu formează ea singură legătură chimică între atomii unei combinaţii,
- e dirijată în spaţiu ca şi legătura covalentă,
- energia de legătură este de 2-8 Kcal.$mol^{-1}$,
- lungimea legăturii e în medie de 2,5 - 2,8 Å .
- generează asociaţii moleculare în stare lichidă,peliculeri în stare solidă ,compuşi chelaţi cu liganzi bidentaţi ,
- produce creşteri anormale ale unor constante fizice ca densitate ,temperatură de topire,de vaporizare,constantă dielectrică ,solubilitate

## CAP. 4. STARILE DE AGREGARE ALE MATERIEI.

Proprietăţile moleculelor , ionilor sau atomilor nu sînt stabilite pe asemenea particule individuale, ci pe sisteme de particule macroscopice. Un sistem de particule macroscopice se poate prezenta într-o stare de agregare : solidă , lichidă sau gazoasă .

O stare de agregare este condiţionată de doi factori :

- interacţiunile dintre particule (molecule, ioni, atomi ) numite forţe de coeziune şi care duc la o ordonare structurală a particulelor ( practic legăturile chimice) ;
- agitaţia termică a particulelor care se opune influenţei de ordonare a particulelor .

Prin interacţiuni se înţeleg toate forţele de atracţie şi de respingere care apar între particule .

Dacă între particule nu se manifestă interacţiuni şi dacă volumul propriu al particulelor este neglijabil faţă de volumul total , atunci proprietăţile macroscopice ale sistemului sînt determinate numai de agitaţia termică ; este cazul unui gaz ideal ( la presiune foarte scăzută şi temperatură ridicată ). Cum între particule există totuşi interacţiuni iar volumul lor nu poate fi neglijat apare cazul de gaz real.

Atunci cînd între particule există interacţiuni puternice şi agitaţia termică e mică apare a doua stare limită : starea solidă .

In starea lichidă interacţiunile dintre particule pot fi tot atît de intense ca şi interacţiunile din solide, dar agitaţia termică este mai mare. La solide şi lichide (sisteme condensate ) interacţiunile dintre particule predomină agitaţiei termice. Ca şi la gaze particulele au mişcare de translaţie .

Trecerile gaz-lichid-solid se pot realiza la toate substanţele dacă se aleg presiuni şi temperaturi anumite .

## 4.1. Starea gazoasă.

Starea gazoasă este caracterizată prin absenţa formei proprii precum şi a volumului propriu, prin densitate mică , prin agitaţie termică a particulelor mare ce întrece forţele de coeziune . Deasemenea starea gazoasă este caracterizată de trei parametri : presiunea , volumul şi temperatura .

In funcţie de mărimea interacţiunii dintre particule gazele se împart în gaze ideale şi gaze reale .

### 4.1.1. Gazele ideale (perfecte)

Dacă nu se ţine seama de volumul real al moleculelor şi de interacţiunea dintre molecule, gazele ascultă de legile gazelor ideale :

- legea Boyle-Mariotte $t=const.$ $pV=const.$
- legea Gay-Lussac $p=const$ $V=V_0(1+\alpha t)$
- legea Charles $V=const.$ $p=p_0(1+\beta t)$
- legea generală a gazelor $pV=nRT$
- legea Dalton $P = p_1+p_2+p_3 = \sum_{i=1}^{i} p_i$

### 4.1.2. Gaze reale.

Deoarece nu se poate neglija volumul propriu al particulelor de gaz precum şi atracţia dintre particule ,legile gazelor perfecte nu se pot aplica gazelor reale decît la presiuni joase şi temperaturi înalte .

In 1873 J.D.Van der Waals a stabilit o relaţie care reprezintă o modificare a ecuaţiei de stare a gazelor ideale :

$$\left( p + \frac{na^2}{V^2} \right)( V - nb ) = nRT$$ unde

b- covolumul care e de 4 ori volumul propriu al moleculelor ;
a - o corecţie ce ţine seama de atracţia dintre molecule . Această corecţie acţionează ca un fel de presiune care comprimă gazul . Ea se numeşte presiune internă şi mărimea ei este invers proporţională cu pătratul volumului .

Parametri critici sînt o caracteristică a gazelor reale şi au valori proprii pentru fiecare gaz. Ei sînt : temperatura critică ($T_c$) , presiunea critică ($P_c$) , volumul molar critic , densitatea critică .

Unele gaze ( $H_2, O_2, N_2$ ) la temperatura obişnuită, oricît de mare ar fi presiunea , nu se transformă în lichide.Ele

se numesc gaze permanente .

Alte gaze ( $CO_2$, $SO_2$, $NH_3$, $Cl_2$ ) se lichefiază la temperatura camerei prin simplă comprimare .

Pentru fiecare gaz există o temperatură peste care oricît de mare este presiunea aplicată gazul nu se lichefiază. Această temperatură se numeşte temperatură critică ($T_c$) .

Presiunea minimă necesară lichefierii gazului la temperatura critică se numeşte presiune critică ($P_c$).

Volumul ocupat de un mol de gaz la temperatura şi presiunea critică se numeşte volum critic ($V_c$)

La punctul critic ( $P_c$ şi $T_c$ ) lichidul şi vaporii devin identici .

Tabel 4.1.

Constante critice ale unor substanţe .

| Substanţa | $T_c$ (°C) | $P_c$ (atm) | $V_c$ ($cm^3$) |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | - 239,8 | 12,8 | 68 |
| $N_2$ | - 147 | 33,5 | 9o |
| $O_2$ | - 118 | 49,7 | 74 |
| $CO_2$ | + 31,1 | 73 | 95 |
| $NH_3$ | + 132 | 111,5 | 72 |
| $SO_2$ | + 154 | 77,7 | 125 |

Existenţa stării critice permite diferenţierea gazelor de vapori. Starea de gaz reprezintă stările substanţei deasupra temepraturii critice. Starea de vapori reprezintă stările substanţei sub temperatura critică. Cunoaşterea datelor critice prezintă importanţă. Pentru a lichefia un gaz trebuie să-l răcim sub temperatura critică.

Gazele cu $T_c$ sub temperatura camerei se lichefiază numai prin răcire , comprimare şi destindere ( $H_2$ ,$N_2$,$O_2$ ).

Gazele cu $T_c$ peste temperatura camerei se lichefiază uşor , fie numai prin comprimare , fie numai prin răcire .

De exemplu $SO_2$ la presiunea de 1 atm. se lichefiază la -1o °C , iar la presiunea de 3,24 atm. se lichefiază la 2o °C.

## 4.2. Starea lichidă.

Lichidele ocupă o poziţie intermediară între starea gazoasă şi starea solidă atît în ce priveşte proprietăţile cît şi în ce priveşte structura. In lichide moleculele sînt mai apropiate decît în gaze şi mai depărtate decît în solide . Valorile forţelor de coeziune din lichide sînt mai apropiate de valorile forţelor de coeziune din solide. Particulele din starea lichidă au mobilitate mai mare ca cele din starea solidă şi agitaţia termică mai mare ca cele din starea solidă. In lichide forţele de coeziune sînt mai mici ,totuşi faţă de agitaţia termică ,fapt care determină imposibilitatea de a avea formă proprie.

Totuşim în lichide , pe porţiuni limitate şi timpuri scurte apare o aşezare ordonată a particulelor. Proprietăţile lichidelor variază mult cu temperatura .

Intre particulele dintr-un lichid se exercită forţe Van der Waals .

Proprietăţile mai importante ale lichidelor sînt : tensiunea superficială , vîscozitatea , presiunea de vapori, căldura latentă de vaporizare.

### 4.2.1. Tensiunea superficială.

Stratul superficial al unui lichid acţionează ca o membrană elastică care tinde să se contracte şi micşorează suprafaţa lui ; forţa corespunzătoare se numeşte tensiune superficială ( dyne / cm lugime ) .

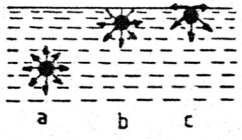



Fig.4.1. Repartiţia forţelor de atracţie într-un lichid.

O moleculă aflată în interiorul lichidului este atrasă în mod egal în toate direcţiile de către moleculele vecine (fig.4.1.a). Dacă o moleculă se află aproape de stratul de la suprafaţa lichidului este atrasă mai mult spre interior ( fig.4.1.b.) de moleculele de lichid decît de moleculele de gaz. Ia naştere o presiune internă sau presiune moleculară care are valori mari şi e cauza micii compresibilităţi a lichidelor. O moleculă aflată în stratul superficial ( fig.4.1.c.) este atrasă numai către interiorul şi regiunile laterale ale suprafeţei lichidului.

Acest tip de forţe acţionează şi la interfaţa dintre două lichide nemiscibile sau între un lichid şi un solid. In aceste cazuri, forţele respective se numesc tensiuni interfaciale.

Datorită tensiunii superficiale picăturile de lichid în gaz ( chiar în aer ) sau în alt lichid cu care nu se amestecă capătă o formă sferică ( suprafaţa minimă ).Tot datorită ei apare şi fenomenul de ascensiune ( sau depresiune ) capilară.

Tabel 4.2.

Tensiunea superficială la cîteva lichide ( la 20°C)

| Substanţa | Apă | Benzen | Hexan | Etanol | Brom | Mercur |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tensiunea superficială (dyne/cm) | 73 | 29 | 17 | 22 | 38 | 476 |

4.2.2. Vîscozitate .

Viteza de curgere a unui lichid depinde de natura lui , temperatură ,presiune ,masă moleculară.Ea creşte cu creşterea presiunii şi a masei moleculare şi scade cu creşterea temperaturii.

Coeficientul de vîscozitate ( sau coeficient de frecare internă ) , reprezintă forţa de frecare ce se exercită între două straturi paralele de lichid, în deplasare relativă şi pe unitate de suprafaţă , cînd diferenţa de viteze este egală cu unitatea ; se măsoară în poise ( P ) .

$$F = -\eta s \frac{dv}{dx}$$ în care :

s - suprafaţa de contact a straturilor ; $\frac{dv}{dx}$ - variaţia vitezei de curgere pe o direcţie perpendiculară pe direcţia de curgere . ; $\eta$- coeficient de vîscozitate .

Inversa vîscozităţii $\frac{1}{\eta}$ se numeşte fluiditate .

Tabel 4.3.

Vîscozitatea unor lichide la punctele lor de topire.

| Substanţa | $H_2O$ | $C_2H_5OH$ | $CH_3COOH$ | Hg |
|---|---|---|---|---|
| Vîscozitatea($cP^x$) | 1,8 | 4o | 1,2 | 2,o1 |
| $T^oK$ | 273 | 156 | 29o | 234 |

x centi poise $\qquad 1\ P = 1\ g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$

### 4.2.3. Presiunea de vapori a lichidelor .

La o anumită temperatură există totdeauna un echilibru între un lichid şi vaporii săi de deasupra. Presiunea la care coexistă vapori şi lichid , la o anumită temperatură , se numeşte presiune de vapori ( tensiune de vapori ) .

Presiunea de vapori este independentă de volumul de lichid ; ea depinde de natura lichidului precum şi de temperatură .

Tabel 4.4.

Presiunile de vapori ale unor lichide (torr) la diferite temperaturi .

| Temperatura($^oC$) | Apă | Alcool etilic | Acetonă | Benzen |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 4,58 | 12,2 | 67,3 | 26,7 |
| 2o | 17,53 | 43,9 | 184,8 | 74,7 |
| 4o | 55,32 | 135,3 | 421,5 | 182,7 |
| 6o | 149,4o | 352,7 | 86o,6 | 391,7 |
| 8o | 355,1o | 812,6 | - | 757,6 |
| 1oo | 76o,oo | - | - | - |

Temperatura la care presiunea de vapori a unui lichid este egală cu presiunea atmosferică (76o torr) reprezintă temperatura de fierbere a lichidului respectiv.

### 4.2.4. Căldura de vaporizare .

Sub presiune constantă , lichidele trec în vapori la temperatură constantă. Temperatura rămîne constantă pe tot parcursul vaporizării , căldura primită fiind necesară învingerii forţelor de coeziune dintre particulele de lichid.

Căldura latentă de vaporizare - $l_v$ - este cantitatea de căldură necesară pentru a transforma 1 g de lichid în vapori . La lichide asociate această căldură latentă (apa , alcoolul etilic ) este mai mare căci este necesară o energie suplimentară de desfacere a asociaţiilor moleculare .

Căldura latentă molară de vaporizare -$L_v$- reprezintă căldura consumată la evaporarea unui mol de substanţă .

$$L_v = l_v \cdot M$$

Regula lui Trouton . Pentru multe substanţe , raportul dintre căldura molară de vaporizare şi temperatura absolută de fierbere este o constantă , deci :

$$\frac{L_v}{T_f} = \text{const.} = 21{,}5 \text{ cal.grd}^{-}\text{.mol}$$

In cazul lichidelor ce prezintă asociaţii moleculare regula lui Trouton nu se aplică ( se obţin valori mai mari) căci asociaţiile se realizează prin legături de hidrogen care sînt mai puternice decît forţele Van der Waals .

Tabel 4.5.

Constanta lui Trouton pentru cîteva lichide.

| Substanţa | $\frac{L_v}{T_f}$ | Substanţa | $\frac{L_v}{T_f}$ |
|---|---|---|---|
| Benzen | 2o,8 | Apă | 26 |
| Anilină | 21,9 | $C_2H_5OH$ | 27,2 |
| Eter etilic | 21,1 | | |

## 4.3. Starea solidă .

Starea solidă este starea condensată a materiei, cu formă şi volum propriu , cu rezistenţă mare la deformare. Se caracterizează prin forţe de coeziune mari ce scad odată cu creşterea temperaturii. Există substanţe solide (ceara, răşinile ,sticla) care au formă proprie şi volum propriu dar din punct de vedere structural ele seamănă mai mult cu starea lichidă. Particulele sînt într-o stare de dezordine avansată , nu au un punct de topire constant . De aceea prin starea solidă se înţelege starea caracterizată printr-o distribuţie regulată a particulelor (molecule , ioni , atomi ) din care este alcătuită substanţa . Prin urmare cristalul poate fi considerat elementul structural de bază al materiei în stare solidă .

Proprietăţile fizice caracteristice stării cristaline sînt : punct de topire constant ( şi care se menţine constant în tot timpul procesului de transformare) căldura latentă de topire , densitate , duritate , căldură specifică , indice de refracţie , solubilitate , etc.

Particulele componente ( molecule, ioni, atomi) au o mişcare mişcare de vibraţie în jurul poziţiei de echilibru, numite nodurile reţelei cristaline.

Forţele de coeziune depind de tipul particulelor din nodurile reţelei şi pot fi forţe covalente, ionice , metalice, Van der Waals , legături de hidrogen.

Studiul cristalelor se face în ce priveşte structura externă şi structura internă a cristalelor.

4.3.1. Structura externă.

Structura externă (geometrică) este dată de forma geometrică a cristalului .Cristalul e un corp limitat prin suprafeţe plane, distribuite în plane definite care formează între ele unghiuri anumite. Clasificarea cristalelor se face pe baza simetriei lor , ce depinde de anumite elemente de simetrie : centru de simetrie , plane de simetrie , axe de simetrie .

Centrul de simetrie - reprezintă punctul din interiorul cristalului faţă de care toate feţele, muchiile şi colţurile sînt simetrice.

Planul de simetrie este planul care taie cristalul în două jumătăţi care se comportă între ele ca un obiect faţă de imaginea lui în oglindă.

Axa de simetrie este axa în jurul căreia rotim cristalul pentru a apărea o faţă identică cu cea iniţială. Există axe binare ( ce corespund unei rotiri de 180 $^{o}$) , axe ternare ( cu rotire de 120 $^{o}$ ) etc.

Formele cristaline cunoscute pentru diferite substanţe se grupează în 32 clase de simetrie , care la rîndul lor pot fi cuprinse în 7 sisteme cristalografice ( fig. 4.2.)

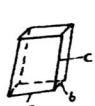
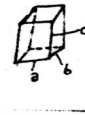
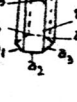
Prin sistem cristalin se înţelege totalitatea formelor geometrice care pot fi derivate de la aceeaşi formă , numită forma primitivă , prin modificări de vîrfuri şi muchii .

In mod obişnuit se obţin greu cristale cu formă perfect regulată , din cauza creşterii neuniforme în timpul cristalizării .

In timpul cristalizării şi a creşterii cristalelor se respectă legea constanţei unghiurilor dintre feţe ( Romé de Lisle , 1772 )

Fig. 4.2.

Sistemele cristaline .

| Denumirea sistemului | | Relaţia între muchii | Relaţia între unghiuri |
|---|---|---|---|
| Cubic | | a=b=c | $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$ |
| Pătratic | | a=b≠c | $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$ |
| Rombic (sau ortorombic) | | a≠b≠c | $\alpha=\beta=\gamma=90^{o}$ |
| Monoclinic |  | a≠b≠c | $\gamma=\beta=90^{o}\neq\alpha$ |
| Triclinic |  | a≠b≠c | $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^{o}$ |
| Romboedric |  | a=b=c | $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^{o}$ |
| Hexagonal |  | $a_1=a_2=\ldots a_s$ = sau ≠ b | $\alpha = 120^{o}$ $\beta = 90^{o}$ |

### 4.3.2. Structura internă .

Forma regulată a cristalelor este o consecinţă a structurii lor interne. Această structură este determinată de orînduirea în mod regulat şi uniform a particulelor ( molecule , ioni ,atomi) din care se compune cristalul . Particulele constituie punctele de intersecţie (nodurile) ale unei reţele spaţiale . Această aşezare ordonată a particulelor constituie structura reticulară . Cea mai mică porţiune din reţeaua spaţială care are toate caracteristicile structurii reţelei se numeşte celulă elementară . Ea se caracterizează prin lungimea laturilor , valoarea unghiurilor dintre laturi, natura şi poziţia particulelor .

Constanta reticulară (a) ( constanta reţelei ) reprezintă distanţa dintre două planuri cu particule identice. De exemplu în reţeaua NaCl constanta reticulară reprezintă distanţa dintre două planuri de ioni $Na^+$ sau ioni $Cl^-$ .

Număr de coordinaţie . -N.C. - Prin număr de coordinaţie se notează numărul de atomi ( ioni sau molecule ) din imediata vecinătate a unui atom ( ion sau moleculă) din reţea.

### 4.3.3. Factori determinanţi ai tipului de reţea.

In studiul reţelelor cristaline se consideră totdeauna că particulele de la nodurile reţelei au formă sferică cu rază variabilă . Tipul de reţea depinde de o serie de factori:

- natura şi numărul particulelor care o compun;
- dimensiunile particulelor ;
- natura forţelor dintre particule ;
- satisfacerea neutralităţii electrice a reţelei.

Particulele din nodurile reţelei care se atrag prin forţe neorientate ( legături ionice , legături metalice ,forţe Van der Waals ) tind să se aranjeze astfel încît să ocupe cît mai complet spaţiul disponibil; se obţin structuri compacte.

Atunci cînd în nodurile reţelei se află particule de aceleaşi dimensiuni ( atomi de metale, gaze rare, $H_2$ ) se obţin reţele compacte de tipul hexagonal compact şi cubic compact ( cubic cu feţe centrate ). In ambele structuri NC=12 iar particulele umplu 74,05 % din volumul total al cristalului.

Dacă în nodurile reţelei se află particule de raze inegale ( ioni sferici) tipul reţelei este determinat de raportul

dintre raza cationului şi raza anionului - $r_c/r_a$ . Din calcule geometrice s-a obţinut o corelaţie între N.C. , tipul de reţea şi raportul $r_c/r_a$ .

| R $r_c/r_a$ | o,155 | | o,225 | o,414 | o,732 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| N.C. | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | |
| Structura | liniară | triunghiulară | tetraedrică | octaedrică | cubică | compactă |

Dacă forţele dintre particule au caracter parţial ionic, parţial covalent , structurile spaţiale obţinute sînt diferite caci legăturile covalente sînt orientate în spaţiu.

Dacă între particulele din nodurile reţelei se exercită forţe orientate ( legătura covalentă, legătura de hidrogen ) structurile obţinute sînt mai afînate , particulele ocupînd numai 34 % din spaţiul disponibil .

### 4.3.4. Tipuri de reţele cristaline.

Reţele ionice.

In acest tip de reţele la noduri se află ioni simpli sau complecşi de semn contrar ce alternează , forţele de legătură fiind de natură electrostatică. Densitatea de sarcină electronică se anulează între nodurile reţelei. Exemple de reţele :

- reţea de cub centrat intern - N.C.=8 : CsCl ,CsBr,CsI, TlCl,TlBr.

- reţea de cub centrat intern şi pe feţe - N.C.=6 : NaCl, KCl ,NaBr,NaI, KBr,KI, AgF, AgCl.

- reţea de cub cu feţe centrate - ex. $CaF_2$ — N.C.$(Ca^{2+})=8$ ; N.C.$(F^-)=4$

$SnF_2$, $BaF_2$,$PbF_2$,$HgF_2$ , $\left[PtCl_6\right]^{2-}$ , $\left[SiF_6\right]^{2-}$ .

Reţele atomice.

La nodurile reţelei se află atomi iar forţele de legătură dintre particule sînt covalente.Tipul de hibridizare determină în cristal o anumită aranjare a particulelor după direcţii determinate .Particulele din noduri pot fi de aceeaşi natură(C,S) sau de natură diferită (ZnS,CaS,HgS, ZnSe, CdSe, HgSe,BeS,MnS)

- sistemul cubic - rețea de diamant -

Si,Ge și Sn cristalizează în acest tip de rețea. Fiecare particulă este înconjurată tetraedric de alte 4 particule căci atomii suîăr hibridizare $sp^3$ .

- rețea de diamant - cristalizează unele sulfuri, seleniuri , ~~în~~ telururi - Exemplu ZnS (blenda) - la nodurile rețelei alternează atomi de S și atomi de metal .

- Rețele moleculare .

Acest tip de rețele au la noduri molecule covalente ce se atrag prin forțe Van der Waals.

- rețea de cub centrat pe fețe - gazele rare (afară de He)

- rețea hexagonal compact - He

Tot în tipuri de rețele moleculare cristalizează : $I_2$ , $S_8$, $As_4O_6$ , ureea , etc.

- Rețele metalice.

Cele mai cunoscute rețele metalice sînt : rețea cubică cu fețe centrate ( cubică compactă). rețea cubică centrată intern și rețea hexagonal compactă. Din cele 65 metale a căror structură este cunoscută , 45 metale cristalizează în rețele compacte ( cubică și hexagonal compact) iar 15 cristalizează în rețea de cub centrat intern . Cinci metale (Ga, In,Sn,Mn, Mg ) au structuri anormale.

- rețea cubică compactă : Ca,Sc,La,Cr,Fe,Co,Ni,Rh,Ir Ir,Pd,Pt,Cu,Ag,Ag,Au ;

- rețea cub centrat intern : K,Cs,Ba,Pb,Ti,Zr,Hf, V,Nb,Ta,Cr,Mo,W,Fe;

- rețea hexagonal compact : Be,Mg,Sc,Y,La,Ti,Zr, Hf,Ru,Os.Co,Ni .

Rețele stratificate și catenare .

In acest tip de rețele , la noduri se află fie atomi fie ioni .Rețeaua prezintă straturi alternante de particule. In fiecare strat forțele de legătură sînt fie covalente , fie parțial ionice parțial covalente . Intre straturile forțele de legătură sînt mai slabe : forțe Van der Waals sau legături de hidrogen .

-reţeaua grafitului - ( fig. 4.3. ).

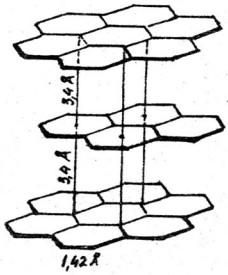



Fig.4.3. Reţeaua cristalină a grafitului.

Intr-un plan atomii de carbon ($sp^2$ hibridizaţi) se leagă covalent unul de altul la distanţa de 1,42 Å . Planurile sînt depărtate la 3,4 Å unul de altul , forţele de legătură fiind forţe Van der Waals .

In acest tip de reţea cristalizează şi nitrura de bor (NB)$_\infty$.

- reţeaua tip $CdI_2$ .- conţine planuri de ioni $Cd^{2+}$ şi $I^-$ alternante şi aranjate în aşa fel că apar 2 strate vecine şi paralele de ioni $I^-$. Intre 2 straturi de ioni $Cd^{2+}$ apar în permanenţă două straturi de ioni $I^-$ . Intre planele iod-iod se stabilesc forţe Van der Waals, iar între planele iod-cadmiu forţe ionice. In acest tip de reţea mai cristalizează: $MI_2$ ( M= Mg,Ca,Pb,Fe,Co,Cd) $MBr_2$ ( M= Mg,Fe,Co,Ni )

- reţea tip $Al(OH)_3$ - fiecare atom de Al e înconjurat octaedric de 6 grupări OH în aşa fel încît se formează planuri de atomi de oxigen şi planuri de atomi de Al. Intre grupările OH se stabilesc legături de hidrogen. $B(OH)_3$ cristalizează în acelaşi tip de reţea în care există legături covalente între atomii de bor şi atomii de oxigen şi legături de hidrogen între grupările OH.

-Reţele catenare - formate din lanţuri infinite de atomi se întîlnesc la : sulf plastic , selen sticlos,HgO .

### 4.3.5. Izomorfism . Polimorfism .

Izomorfismul , este proprietatea substanţelor cu compoziţie chimică diferită de a cristaliza în aceeaşi formă cristalină . Factorul esenţial care determină cristalizarea izomorfă este tipul de reţea şi razele atomice.

Exemple de serii izomorfe :

- $CaCO_3$ ( forma aragonită, rombică) izomorf cu $SrCO_3$ , $BaCO_3$, $PbCO_3$ .

- $CaCO_3$ ( forma calcită, romboedrică) izomorf cu

$MgCO_3$, $MnCO_3$, $FeCO_3$, $ZnCO_3$ .
- $BaSO_4$ - $PbSO_4$
- $KMnO_4$ - $KClO_4$

Substanţele solide izomorfe formează aşa numitele soluţii solide cînd se răceşte topitura amestecului lor .

Polimorfism .

Polimorfismul reprezintă proprietatea unei substanţe de a cristaliza în două sau mai multe forme cu reţele cristaline diferite. Prezintă polimorfism atît elementele cît şi combinaţiile chimice. In cazul elementelor fenomenul se numeşte alotropie (S,P,C) .

- carbonul prezintă dimorfism - diamant şi grafit
- sulful cristalizat în sistemul rombic şi sistemul monoclinic .

Transformări polimorfe.

La cristalizarea unei substanţe ia naştere întîi forma cea mai puţin stabilă .De exemplu la formarea HgS se obţine întîi modificaţia neagră ( mai puţin stabilă) iar la încălzire se transformă în modificaţia roşie ( cinabru) .

Transformările ireversibile se numesc monotrope , de exemplu :

$CaCO_3$ ( aragonita) $\xrightarrow{400^\circ}$ calcita
forma metastabilă

HgS $\xrightarrow{\text{încălzire}}$ HgS
f. neagră f. roşie

Dacă transformările sînt reversibile se numesc enantiotrope , fiecare stare fiind stabilă într-un anumit domeniu de temperatură .

Azotatul de amoniu - $NH_4NO_3$ - prezintă cinci forme cristaline cu punctele de transformare la -16°C ,+35 °C ,+85°C şi + 125 °C.

4.3.6. Unele proprietăţi caracteristice stării solide.

Punct de topire , Căldură latentă de topire.

La încălzire substanţele solide cristaline trec ,la o anumită temperatură caracteristică substanţei , în stare lichidă - temperatura (punct) de topire. In timpul topirii faza

solidă coexistă cu faza lichidă iar temperatura rămîne constantă, căci căldura primită de sistem e folosită la distrugerea reţelei cristaline. Căldura latentă de topire reprezintă cantitatea de căldură necesară transformării a 1 g de substanţă din stare solidă în stare lichidă; se notează cu $l_t$ şi se exprimă în cal.g.$^{-1}$. Căldura latentă molară de topire - $L_t$ - se raportează la un mol de substanţă : $L_t = l_t \cdot M$

Căldura specifică a solidelor.

Regula lui Dulong şi Petit (1819). S-s constatat că la elementele în stare solidă produsul dintre masa atomică şi căldura specifică este constant căldura specifică atomică $C_A$ :

$$C_A = C_s \cdot A = 6,4 \text{ cal/atom.g.grad}$$

Această regulă se aplică la elementele cu mase atomice mai mari de 35. Legea Dulong-Petit este folosită pentru determinarea maselor atomice.

Sublimarea.

Prin sublimare se înţelege trecerea unei substanţe din starea sălidă direct în starea de vapori. De multe ori are loc şi fenomenul invers. Sublimarea are loc numai la suprafaţa solidului. Ca şi în cazul lichidelor, solidele au presiune de vapori definită la o temperatură dată. Presiunea de vapori creşte odată cu creşterea temperaturii iar curba corespunzătoare p=f(t) se numeşte curbă de sublimare.

La majoritatea substanţelor comune punctul de fierbere diferă de punctul de topire ,avînd valori mai mari. Există substanţe care au punctul de fierbere mai mic decît punctul de topire ; presiunea lor de vapori este mare şi atinge presiunea atmosferică la temperaturi coborîte.

Dioxidul de carbon are presiunea de vapori egală cu 1 atm. la -78,5 °C ,iar temperatura de topire la (-56,7°C) presiunea de vapori atinge 5 atm.

Capacitatea de sublimare apare şi la unele elemente ca iodul, arsenul ,sulful ; de asemenea şi unele combinaţii anorganice şi organice prezintă proprietatea de a sublima : $As_4O_6$ , $AlCl_3$, $HgCl_2$ , $C_6H_5COOH$ , naftalina,camforul,etc.

Această proprietate este de multe ori utilizată la purificarea combinaţiilor corespunzătoare , folosindu-se operaţia de sublimare fracţionată.

## CAP. 5. SISTEME DISPERSE . SOLUTII .

### 5.1. Generalităţi.

Un sistem dispers reprezintă un amestec de două tipuri de componente:mediu de dispersie (care se află în cantitate mai mare ) şi faza dispersată ( care se află în cantitate mai mică). Sistemele disperse se pot clasifica după două criterii:

a. după starea de agregare a celor două medii constituiente

b. după mărimea particulelor fazei dispersate.

Ţinînd seama de cele trei stări de agregare există nouă posibilităţi de amestecuri sau sisteme disperse :

| Mediu de dispersie | Substanţa dispersată | Exemple |
|---|---|---|
| gaz | gaz | aerul ( $N_2+O_2$ ) |
| " | lichid | ceaţa ( aer+apă ) |
| " | solid | fumul,aerosolii |
| lichid | gaz | apele gazoase ($CO_2+H_2O$ ) |
| " | lichid | soluţii (etanol + apă) |
| " | solid | soluţii (săruri + apă) |
| solid | gaz | $H_2$ dizolvat în metale(Pt) |
| " | lichid | geluri(gelatină+apă) |
| " | solid | soluţii solide,aliaje. |

In funcţie de mărimea particulelr de substanţă dispersată distingem următoarele grupe:

a. sisteme disperse moleculare (soluţii moleculare) la care diametrul particulelor dizolvate este mai mic de 1 mμ.Particulele nu pot fi văzute cu ochiul liber;sistemul este stabil,căci în timp,particulele nu se depun ( sare în apă,zahăr în apă ).

b. sisteme coloidale (soluţii coloidale) la care diametrul particulelor este de 1-100 mμ .Sistemul este stabil,particulele nu pot fi văzute cu ochiul liber şi,în timp,nu se depun (sulf coloidal în apă ).

c. sisteme disperse grosiere,la care diametrul particulelor este mai mare de 100 mμ (emulsii,spume,suspensii) .Particulele se observă cu ochiul liber iar sistemul nu este stabil căci acestea se depun (lapte de var , ulei în apă )

Cele mai importante sisteme disperse sînt soluţiile moleculare, care,în general,se numesc soluţii.

## 5.2. Dizolvarea .

Dizolvarea reprezintă procesul de dispersie a particulelor de solut printre particulele solventului. Cînd o substanţă solidă este introdusă într-un solvent ,particulele ei constitutive ( ioni , molecule) se desprind de pe suprafaţa solidului şi difuzează printre moleculele de solvent .Cu cît numărul de particule desprinse este mai mare cu atît procesul de dizolvare este mai rapid. Deci suprafaţa de contact solut-solvent este un factor important în viteza de dizolvare.

Viteza de dizolvare mai este influenţată şi de procesul de amestecare.

Procesul de dizolvare este influenţat de doi factori:

- interacţiunile existente în solut ;
- interacţiunile solut-solvent .

Pentru ca dizolvarea să se producă trebuie ca interacţiunile solvent-solut să compenseze interacţiunile din solut.

Dizolvarea cristalelor ionice.

In acest caz,ca dizolvarea să aibă loc ,trebuiesc învinse forţele electrostratice dintre ioni .Apa este un dizolvant polar şi între dipolii apei şi ionii de pe suprafaţa cristalului apar forţe puternice ion-dipol. Aceste forţe sînt suficiente pentru a învinge forţele electrostatice şi a rupe ionii din cristal.

Inconjurarea moleculelor de solut cu molecule de solvent, cu formare de legături slabe,se numeşte solvatare ; cînd solventul este apa se numeşte hidratare.

Există substanţe ionice greu solubile în apă ($BaSO_4$ , $PbSO_4$ ,PbS, CuS, AgX, $PbX_2$ ) Acest fapt se explică prin aceea că energia de reţea este puternică şi nu poate fi învinsă de forţele solut-solvent.

Combinaţiile ionice nu se dizolvă în solvenţi nepolari căci nu se pot realiza forţe solut-solvent. De exemplu NaCl nu se dizolvă în benzen .

Dizolvarea cristalelor cu reţele atomice.

Acest tip de cristale ( diamant, siliciu) nu se dizolvă în niciun solvent căci legăturile covalente din reţea nu pot fi rupte de forţele solut-solvent.

Dizolvarea cristalelor cu reţele moleculare.

In aceste reţele ( $I_2$ , $P_4$, $S_8$ , naftalină ) forţele de reţea sînt forţe Van der Waals . Fărţele solut-solvent

trebuie să fie tot de tip Van der Waals (0,02-2 Kcal.mol$^{-1}$) ca dizolvarea să aibă loc . Ele se dizolvă în solvenţi organici ,dar nu se dizolvă în apă , căci ar trebui să fie învinse legăturile de hidrogen ( 4-8 Kcal.mol$^{-1}$) dintre moleculele apei .

Zahărul se dizolvă în apă căci în cristalele zaharozei există legături de hidrogen ca şi între moleculele de apă.

Dizolvarea metalelor, nu se realizează în nici un solvent .Legătura metalică este o legătură puternică ce nu poate fi ruptă de niciun tip de forţă solut-solvent.Metalele se dizolvă ( în topituri) tot în metale formînd aşa-numitele soluţii solide.

## 5.3. Solubilitatea substanţelor gazoase.

Solubilitatea unui gaz în apă este determinată de factorii : temperatură, presiune , compoziţia soluţiei. Solubilitatea unui gaz scade odată cu creşterea temperaturii şi creşte cu presiunea parţială.

Coeficientul de absorbţie sau de solubilitate e cantitatea de gaz ( în litri) ( 0°C şi 760 torr) dizolvată într-un litru de solvent.

Variaţia solubilităţii unui gaz cu presiunea este dată de legea lui W. Henry (1803) : masa unui gaz absorbit sau dizolvat într-un volum dat de dizolvant,la temperatură constantă , este proporţională cu presiunea gazului în echilibru cu soluţia .

$$m = K \cdot p$$ unde

m - masa de gaz dizolvat ;

p - presiunea gazului

K - constanta lui Henry .

Legea lui Henry se aplică numai la gazele care se dizolvă fizic în apă ( $N_2, O_2, H_2$) . In cazul gazelor care reacţionează cu apa ( $CO_2, SO_2, NH_3, HCl, Cl_2$) legea lui Henry nu se aplică .

Tabel 5.1.
Coeficienţii de solubilitate ai unor gaze
(litru gaz la 1 litru solvent)

| Dizolvant \ Gazul | $H_2$ | $N_2$ | $O_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 0,017 | 0,015 | 0,028 | 0,88 |
| $C_2H_5OH$ | 0,08 | 0,130 | 0,143 | 3,0 |
| $C_6H_6$ | 0,066 | 0,104 | 0,163 | - |

## 5.4. Solubilitatea substanţelor lichide.

Unele lichide , printre care şi apa , au capacitatea de a dizolva alte lichide ; este vorba de o solubilitate reciprocă numită **miscibilitate** . După miscibilitate sistemele lichid-lichid se clasifică în 3 grupe :

- sisteme nemiscibile : apă-uleiuri;
- sisteme puţin miscibile : apă - eter etilic
- sisteme total miscibile : apă - alcool etilic

Dacă se amestecă apă cu eter etilic, loo g apă (22 °C) se saturează cu 5,8 g eter etilic . Dacă se adaugă cantităţi suplimentare de eter , acesta se va separa sub formă de strat.

Odată cu ridicarea temperaturii miscibilitatea creşte.

Dacă se amestecă apă cu fenol se formează ( la temperatura obişnuită ) două soluţii saturate : una de apă în fenol şi alta de fenol în apă - soluţii ce formează două straturi.

Dacă se măreşte temperatura solubilitatea reciprocă a fenolului şi a apei creşte ,iar la o anumită temperatură , suprafaţa de separare dispare, obţinîndu-se o soluţie omogenă.

Temperatura de omogenizare se numeşte **temperatură critică de dizolvare.**

Tabel 5.2.

Miscibilitatea apă-fenol la diferite temperaturi .

| Temperatura °C | Soluţie apă în fenol , %fenol | Soluţie fenol în apă , % fenol |
|---|---|---|
| 2o | 72,16 | 8,36 |
| 35 | 76,63 | 9,91 |
| 65,85 | 34,o | 34,o |

**Legea repartiţiei .**

Dacă la doi solvenţi nemiscibili ( sau puţin miscibili) se adaugă o substanţă solubilă în amîndoi solvenţii, ea se repartizează în cele două straturi astfel :

$$\frac{C_1}{C_2} = K = \text{const.}$$

$C_1$ şi $C_2$ fiind concentraţiile substanţei dizolvate în cele două lichide.

Deci , la temperatură constantă, raportul concentrațiilor unei substanțe repartizate de la sine între doi dizolvanți diferiți , nemiscibili între ei , este constant - legea repartiției . Ea este respectată numai cînd substanța dizolvată are aceeași masă moleculară în amîndoi dizolvanții . De exemplu dacă se dizolvă $C_6H_5$-COOH într-un amestec de benzen-apă , raportul $C_1/C_2$ nu e constant ci variază între 0,03-0,06; aceasta se datorește faptului că în apă acidul benzoic este parțial disociat în ioni , iar în benzen o mare parte din molecule sînt asociate ) .

## 5.5. Solubilitatea substanțelor solide.

Solubilitatea unei substanțe variază în limite largi în funcție de natura substanței , a dizolvantului , a temperaturii .

Se numește solubilitate , grad de solubilitate sau coeficient de solubilitate (s) cantitatea maximă dintr-o substanță care , la o anumită temperatură, saturează 100 g dizolvant . Uneori această solubilitate se raportează la 100 g soluție (L) ; corelația dintre cele două mărimi este :

$$s = \frac{100\ L}{100 - L}$$

De exemplu NaCl are s = 35,87 ( 20 °C) ; deci în 100g apă la 20 °C se dizolvă 35,87 g NaCl . Soluția care conține o cantitate mai mică de 35,87 NaCl este o soluție nesaturată iar soluția care conține o cantitate mai mare de NaCl decît 35,87 g este o soluție suprasaturată.

Solubilitatea unei substanțe depinde de natura ei,de natura solventului ,precum și de temperatură. La cele mai multe substanțe solubilitatea crește cu ridicarea temperaturii.

Tabel 5.3.

Solubilitatea (s) unor substanțe la diferite temperaturi

| Substanța | Solvent | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C | 100°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| NaCl | apă | 35,87 | 36,32 | 37,05 | 38,05 | 39,2 |
| $KNO_2$ | apă | 31,5 | 63,9 | 109,9 | 169,0 | 245,2 |
| $K_2Cr_2O_7$ | apă | 12,3 | 26,3 | 45,6 | 73,0 | 103,0 |
| NaCl | $C_2H_5OH$ 90% | 0,43 | 0,50 | - | - | - |
| $KNO_3$ | " " | 0,3 | 0,5 | 1,1 | - | - |

Cunoscînd coeficienţii de solubilitate ai unei substanţe la anumite temperaturi, se poate determina practic cantitatea de substanţă ce poate fi recristalizată din soluţie.

Dacă soluţia saturată a unei substanţe , a cărei solubilitate variază mult cu temperatura ,este lăsată să se răcească , o parte din substanţa solidă ( diferenţa între solubilităţile de la temperatura mai ridicată la temperatura mai coborîtă ) se separă din soluţie sub formă de cristale ($KNO_3$, $NaNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ ).

Dacă răcirea se face lent , cristalele apărute sînt mai mari.

Dacă solubilitatea unei substanţe nu variază cu temperatura )NaCl) atunci pentru recristalizarea ei este necesar a se îndepărta o parte din dizolvant prin evaporare.

Ex. Solubilitatea $KNO_3$ la 80 °C este 169 iar la 20 °C este 31,5 . Ce cantitate de sare solidă trebuie să se ia pentru a se obţine 1 Kg $KNO_3$ dacă recristalizarea se face dintr-o soluţie saturată la 80 °C şi apoi răcită la 20 °C ?

Din 169 g $KNO_3$ la răcire se separă 169-31,5=137,5 g

137,5 g $KNO_3$ se separă din 169 g $KNO_3$ luat în lucru
1000 g . . . . . X

X= 1229 g $KNO_3$

Pentru 169 g $KNO_3$ au fost necesare 100 g apă
1229 g . . . . . y

y = 727 g apă

Deci pentru a obţine 1 Kg $KNO_3$ recristalizat sînt necesare 1229 g $KNO_3$ şi 727 g apă .

## 5.6. Modul de exprimare a concentraţiei soluţiilor.

Concentraţia unei soluţii,adică raportul dintre solut şi solvent se exprimă în mai multe moduri :

- concentraţia procentuală masică : grame de solut la 100 grame de soluţie ; dacă $m_1$ (g) = masa solutului şi $m_2$ (g) = masa soluţiei atunci

$$C = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100$$

- concentrația procentuală volumetrică : grame solut dizolvate în 100 ml. soluție ; uneori cantitatea de solut se raportează la 1 ml soluție sau la 1000 ml soluție .

- concentrația molară sau molaritatea (m) : număr de moli de solut dizolvate în 1000 ml soluție. Dacă sînt dizolvate $m_1$ g solut de masă moleculară $M_1$ în v (l) soluție, atunci molaritatea soluției este

$$m = \frac{m_1}{M_1 \cdot v}$$

- concentrația normală sau normalitatea (n) : număr de vali de solut la 1000 ml soluție . Dacă există $m_1$ g solut , cu masa moleculară $M_1$ și echivalentul-gram $E_1$, dizolvați în în v (l) soluție , atunci normalitatea soluției este

$$n = \frac{m_1}{E_1 \cdot v}$$

- concentrația molală (molalitate ) -M- :număr de moli de solut la 1000 g solvent. Dacă în $m_2$ g solvent se află dizolvate $m_1$ g solut de masă moleculară $M_1$ , molalitatea soluției e

$$M = \frac{m_1 1000}{M_1 \cdot m_2}$$

- fracție molară . In cazul unei soluții formate din $n_a$ moli de substanță a , $n_b$ moli de substanță b , $n_c$ moli de substanță c , fracția molară a substanței a este $x_a$ , și

$$x_a = \frac{\text{nr. moli subst. a}}{\text{nr. total de moli}} = \frac{n_a}{n_a + n_b + n_c}$$

$$x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b + n_c + \ldots}$$

Suma fracțiilor molare a tuturor componentelor este egală cu unitatea , deci :

$$x_a + x_b + x_c + \ldots\ldots = 1$$

## 5.7. Proprietăți coligative ale soluțiilor.

Se numesc proprietăți coligative ale soluțiilor , acele proprietăți care sînt aproximativ proporționale cu concentrațiile molare ale solutului . Ele sînt : scăderea presiunii de vapori, scăderea punctului de topire, ridicarea punctului de fierbere, presiunea osmotică.

Cum un mol de substanţă conţine N (numărul lui Avogadro) particule ( molecule sau ioni ) urmează că proprietăţile coligative ale soluţiilor sînt proporţionale cu numărul de particule dintr-o cantitate anumită de solvent.

Această lege este valabilă pentru substanţele covalente In cazul substanţelor ionice există abateri de la lege, căci trebuie luat în seamă nu numai numărul de ioni ce apare în soluţie ci şi gradul de ionizare precum şi de gradul de solvatare ( hidratare ) al ionilor respectivi.

De exemplu , la NaCl care disociază în apă în 2 ioni (două particule) scăderea punctului de solidificare e de 3,66 $^{o}C$ şi nu de 1,86 $^{o}C$ ( calculată teoretic)- deci valoare dublă.

Raportul 3,66 / 1,86 = 1,97 $\simeq$ 2 s-a numit factorul Van t'Hoff ( i ) şi ne indică aproximativ numărul de particule din soluţie.

Cînd i $\simeq$ 3 ( $K_2SO_4$, $CaCl_2$ ,$NaHSO_4$ ) valorile $\Delta t$ sînt aproximativ de 3 ori mai mari .

Factorul Van t'Hoff (i) nu este un număr întreg decît în soluţii foarte diluate .

### 5.7.1. Presiunea de vapori a soluţiilor.

Dacă se dizolvă o substanţă puţin volatilă într-un solvent , presiunea de vapori a soluţiei obţinute este mai mică decît cea a solventului pur, la aceeaşi temperatură.

F.M. Raoult (1887) a dat o lege ( legea lui Raoult): scăderea relativă a presiunii de vapori a unei soluţii diluate este direct proporţională cu fracţia molară a solutului ; ea este independentă de natura solutului şi de temperatură.

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{n_2}{n_1+n_2}$$ unde

$n_1$ - numărul de moli de solvent cu presiunea de vapori $p_o$ ;

$n_2$ - numărul de moli de solut ;

p - presiunea de vapori a soluţiei .

In cazul soluţiilor diluate $n_2$ este mult mai mic decît $n_1$ şi poate fi neglijat . Atunci relaţia devine :

$$p_o - p = \frac{n_2}{n_1} p_o \quad \text{sau} \quad \Delta p = p_o \frac{n_2}{n_1}$$

Exerciţii .

Care va fi presiunea de vapori la 2o °C a soluţiei care conţine o,2 moli zahăr în 45o g apă ?

$p_{o(H_2)}^{20^o}$ = 17,5 ( din tabele )

$n_2 = o,2$

$n_1 = \frac{45o}{18} = 25$

$\Delta p = 17,5 \frac{o,2}{25} = o,14$ mm Hg

$p = p_o - \Delta p = 17,5 - o,14 = 17,36$ mm

Deci presiunea de vapori a soluţiei este 17,36mm

Cu ajutorul acestei legi se poate determina masa moleculară a unui solut.

Dacă $M_1$ e masa moleculară a solventului iar $M_2$ este masa moleculară a solutului , atunci :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{şi} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_1} \quad \text{unde}$$

$m_1$ şi $m_2$ sînt masele în grame de solvent şi solut.

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2}}$$

In cazul soluţiilor diluate numărul de moli de solut ($n_2$) de la numitor se poate neglija . Atunci :

$$\frac{p_o - p}{p_o} = \frac{m_2}{M_2} \cdot \frac{M_1}{m_1} \quad \text{şi} \quad M_2 = \frac{M_1 m_2 p_o}{m_1 (p_o - p)}$$

Variaţia presiunii de vapori atrage după sine modificări în ce priveşte valoarea punctului de solidificare ,respectiv de fierbere a soluţiilor .

5.7.2. Ridicarea punctului de fierbere al soluţiilor .

Un lichid fierbe cînd presiunea lui de vapori este egală cu presiunea atmosferică . O soluţie are presiune de vapori mai mică decît dizolvantul ( la aceeaşi temperatură ) .

Pentru ca presiunea ei de vapori să atingă presiunea exterioară soluţia trebuie încălzită mai mult. Toate soluţiile apoase au temperatura de fierbere mai mare de 100 °C.

Ridicarea punctului de fierbere al unei soluţii este redată în fig. 5.1. şi respectă legea lui Raoult :

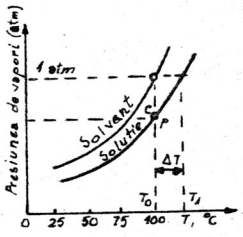



Fig. 5.1. Ridicarea punctului de fierbere al soluţiilor.

-ridicarea punctului de fierbere este proporţională cu cantitatea de substanţă dizolvată într-o cantitate dată de solvent , sau :
- cantităţi echimoleculare de diferite substanţe dizolvate în cantităţi egale din acelaşi dizolvant produc aceeaşi ridicare a punctului de fierbere.

Matematic relaţia se exprimă :

$$\Delta T = E \cdot c \quad \text{unde}$$

$\Delta T$ - diferenţa dintre temperatura de fierbere a soluţiei şi a dizolvantului pur .

c - concentraţia molală a soluţiei ;

E - constantă ebulioscopică sau creşterea molală a punctului de fierbere .

Constanta ebulioscopică -E - caracterizează solventul, nu depinde de natura solutului şi reprezintă ridicarea punctului de fierbere produsă la dizolvarea unui mol de substanţă în 1000 g dizolvant .

Relaţia de mai sus se mai poate exprima şi altfel, încît să se poată determina masa moleculară $M_2$ a unui solut.

$$\frac{m_2}{M_2} = \text{număr de moli de solut .}$$

$$\begin{array}{l} \frac{m_2}{M_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ m_1 \\ C \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ 1000 \end{array}$$

$$C = \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2}$$

Deci :

$$\Delta T = E.c = E \cdot \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2} \quad \text{și} \quad M_2 = E \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \Delta T}$$

$m_2$ - grame de solut de masă moleculară $M_2$

$m_1$ - grame de solvent

E - constanta ebulioscopică

### 5.7.3. Coborîrea punctului de solidificare al soluțiilor .

In mod similar , scăderea punctului de topire al soluțiilor este proporțională cu concentrația molală a solutului. Ea este independentă de natura solutului . Legea lui Raoult se mai poate exprima și :

- cantități echimoleculare de diferite substanțe dizolvate în cantități egale în același solvent produc aceeași coborîre a punctului de solidificare.

$\Delta T = K \cdot c$ unde K se numește constantă crioscopică

Constanta crioscopică -K - reprezintă coborîrea punctului de solidificare produsă la dizolvarea unui mol de substanță în 1000 g dizolvant .

Constanta crioscopică nu variază cu natura solutului ci numai a dizolvantului .

Legea de mai sus se mai poate exprima și :

$$\Delta T = K \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \cdot M_2} \quad \text{sau} \quad M_2 = K \frac{1000 \cdot m_2}{m_1 \Delta T} \quad \text{unde}$$

$m_2$ - grame de solut de masă moleculară $M_2$

$m_1$ - grame de solvent

K - constanta crioscopică

Aceste legi sînt valabile la soluțiile de electroliți întrucît sînt funcție de numărul de particule.

Tabel 5.4.

Constante ebulioscopice(E) și crioscopice(K) pentru diferiți solvenți

| Dizolvant | E(°C) | K(°C) | Dizolvant | E(°C) | K(°C) |
|---|---|---|---|---|---|
| Apă | 0,512 | 1,86 | Cloroform | 3,88 | 4,90 |
| Alcool etilic | 1,20 | - | Benzen | 2,57 | 5,12 |
| Eter | 2,12 | - | Camfor | 5,95 | 40 |

Din tabel se observă căcicamforul are constanta crioscopică mare (K=4o ) fapt mult folosit în determinarea masei moleculare a substanţelor organice ( care se dizolvă în comfor) . Camforul are p.t.=177,9 °C . Metoda folosită se numeşte metoda Rast . Deasemenea se mai poate folosi şi camfenul ce are p.t.= 42,7 °C şi K =35 . Se obţin rezultate foarte bune pentru acele substanţe care nu se descompun în camfor sau în camfen .

Exerciţii.

1. O soluţie care conţine 8 g naftalină ,$C_{1o}H_8$ ,în loo g eter dietilic la 36,33 °C. Temperatura de fierbere a eterului este 35 °C . Să se determine constanta ebulioscopică a eterului .

$$\Delta T = 36,33^{\circ} - 35^{\circ} = 1,33\ ^{\circ}C$$

$$M_{C_{1o}H_8} = 128$$

$$E = \Delta T\ \frac{m_1 M_2}{looo\ m_2} = 1,33\ \frac{loo \cdot 128}{looo \cdot 8} = 2,12\ ^{\circ}C$$

2. Să se determine temperatura la care trebuie să se solidifice o soluţie care conţine 54 g glucoză ($C_6H_{12}O_6$) în 25o g apă , dacă $K_{H_2O} = 1,86$ .

$$M_{C_6H_{12}O_6} = 18o$$

$$\Delta T = K\ \frac{looo \cdot m_2}{m_1 M_2} = 1,86\ \frac{54 \cdot looo}{25o \cdot 18o} = 2,23^{\circ}$$

T = 2,23 - soluţia fiind apoasă se va solidifica la - 2,23 °C.

5.7.4. Osmoza şi presiunea osmotică .

Dacă o soluţie de neelectrolit este separată de solvent printr-o membrană semipermiabilă se constată că solventul trece prin membrană diluînd soluţia . Acelaşi fenomen se observă şi în cazul cînd membrana separă două soluţii de concentraţii diferite .In acest caz se observă trecerea solventului din soluţia mai diluată în soluţia mai concentrată.Acest fenomen se numeşte osmoză .

Drept membrane semipermiabile se pot folosi : celofanul , membrane animale , porţelan poros îmbibat cu $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Ele au porii foarte mici şi permit trecerea numai a solventului ( fig. 5.2.)

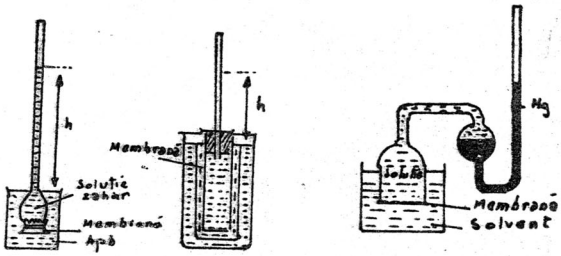



Fig.5.2. Celule osmotice sau osmometre :
a- celulă cu membrană animală; b- celulă cu $Cu_2\ Fe(CN)_6$
c - celulă osmotică cu manometru de mercur .

Dacă într-o celulă osmotică cu apă ( fig.5.2.a.) se introduce o pîlnie prevăzută cu membrană semipermiabilă, ce conține o soluție de zahăr , după cîteva timp se observă ridicarea nivelului de lichid din pîlnie pînă la o înălțime h .Creșterea nivelului de lichid se oprește cînd presiunea hidrostatică h este suficient de mare să oprească pătrunderea mai departe a apei prin membrana semipermiabilă.Datorită osmozei ,în soluție ia naștere o presiune care se opune tendinței solventului să treacă prin membrana semipermiabilă în soluție . Această presiune se numește **presiune osmotică** și se definește :

- excesul de presiune care trebuie aplicată unei soluții ca să oprească pătrunderea solventului, cînd cele două lichide sînt separate printr-o membrană semipermiabilă , se numește presiune osmotică .

Dacă la osmometru se atașează un manometru se poate citi valoarea presiunii osmotice ( fig.5.2.c.) .

Legile presiunii osmotice.Van t'Hoff (1887).

Presiunea osmotică depinde de concentrația soluției și de temperatura de lucru .

1. La temperatură constantă presiunea osmotică este proporțională cu concentrația soluției .

$$\pi = K_1 \cdot c$$

în care: $\pi$ presiunea osmotică în atm. , $K_1$-constantă, c-concentraţia molală a soluţiei.

Intrucît concentraţia c este invers proporţională cu volumul V , se ajunge la o relaţie analoagă legii Boyle-Mariotte :

$$V = K \text{ (const.)} \quad \text{sau} \quad \frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

2. La concentraţie constantă, presiunea osmotică este direct proporţională cu temperatura absolută a soluţiei - lege analoagă legii Gay-Lussac pentru gaze :

$$\pi = K_2 T \qquad \text{sau} \qquad \frac{\pi}{T} = \text{const.}$$

3. Reunind cele două ecuaţii , Van t'Hoff a formulat ecuaţia generală a presiunii osmotice, analoagă ecuaţiei de stare a gazelor ideale :

$\pi V = RT$ , dar $V = \frac{1}{c}$ , atunci $\pi = cRT$ , unde

$\pi$ = pres. osmotică, T = temp. absolută , c = conc. molală, R = o constantă caracteristică ce practic are aceeaşi valoare cu constanta gazelor , $R = 0{,}082$ l.atm.$mol^{-1}$.

Presiunea osmotică a unei soluţii este egală cu presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată , dacă ar fi gazoasă şi ar ocupa un volum egal cu al soluţiei.

Această lege este valabilă numai pentru soluţii ideale.

Legea lui Van t'Hoff se mai poate exprime şi astfel:

- la aceeaşi temperatură, diferite soluţii care au acelaşi număr de moli de substanţe dizolvate în volume egale de solvent (aceleaşi concentraţii molale) au totdeauna aceeaşi presiune osmotică. Soluţiile cu aceeaşi presiune osmotică se numesc soluţii izotonice.

Cunoscînd valoarea presiunii osmotice a unei soluţii de conc. cunoscută se poate determina masa moleculară a substanţei dizolvate :

$$\pi = cRT \ , \quad \pi = nRT \quad \text{dar} \quad n = \frac{c}{M} \quad \text{deci} \quad M = \frac{cRT}{\pi}$$

Exemplu. Să se calculeze masa moleculară a formaldehidei ştiind că la 0°C soluţia ce conţine 3,75 g HCHO la 1 litru, are presiunea osmotică de 2,8 atm ?

$$M = \frac{cRT}{\pi} = \frac{3{,}75 \cdot 0{,}082 \cdot 273}{2{,}8} = 30$$

$$M_{HCHO} = 30$$

## Capitolul 6. NOTIUNI DE TERMODINAMICA CHIMICA

### 6.1. Generalităţi

In sensul cel mai larg al cuvîntului, termodinamica studiază transformările care se produc în interiorul unui sistem dat, cît şi schimbul energetic între acesta şi mediul exterior.

Aplicată la chimie, termodinamica face posibilă evaluarea energiei degajată sau absorbită în procesele chimice, stabileşte condiţiile necesare realizării reacţiilor chimice şi permite a se prevedea evoluţia unui sistem chimic. Din acest punct de vedere termodinamica constituie un instrument de lucru foarte util chimiştilor.

Un sistem termodinamic este reprezentat printr-un ansamblu material sau o parte a universului în care pot avea loc fie transformări fizice (transformări de stare), fie transformări chimice (reacţii chimice). Sistemul poate fi omogen ( o singură fază) sau heterogen (mai multe faze). Sistemul cel simplu este reprezentat de o substanţă pură care are aceleaşi proprietăţi în orice punct al său.

In general, universul se împarte în două părţi: sistemul propriuzis - constituit din obiectul de studiu, şi mediul exterior - restul universului. Cînd la frontiera, reală sau fictivă, care delimitează cele două părţi al universului, pot avea loc schimburi de materie şi de energie, sistemul este deschis. Exemplu: prin încălzirea apei într-un pahar, prin absorbţie de energie din exterior, o parte din apă se evaporă şi trece în atmosferă, iar masa sistemului variază în cursul evoluţiei sistemului deschis. Sistemul este închis cînd el schimbă cu exteriorul numai energie. Sistem izolat-cînd nu schimbă cu mediul exterior nici energie nici materie. Numai universul considerat în ansamblul său poate constitui un exemplu de sistem riguros izolat. Dacă sistemul nu poate schimba energie cu exteriorul el se numeşte izolat termic şi transformările care se produc sînt numite transformări adiabatice.

Descrierea macroscopică a unui sistem necesită cunoaşterea unui număr de parametri fizici, uşor măsurabili, fără a se face ipoteze asupra structurii intime a a materiei.

Starea unui sistem adiabatic

Mărimile care permit definirea unui sistem se numesc variabile de stare: masă, volum, presiune, indice de refracţie, compoziţie chimică. Experimental, se constată că unele variabile de stare pot fi deduse din alte variabile; deci numărul de variabile de stare necesare descrierii unui sistem este limitat. Este deci posibil de a descrie un sistem cu ajutorul unui număr redus de variabile de stare numite variabile independente (V.I.); pentru majoritatea sistemelor ele sînt: presiunea, volumul şi temperatura. Pe baza acestor variabile se pot determina valorile celorlalte variabile de stare - variabile dependente (V.D.) - cu ajutorul ecuaţiei de stare. De exemplu, în cazul în cazul gazelor perfecte, variabila dependentă - numărul de moli de gaz (n) este legată de V.I. prin ecuaţia de stare: PV - nRT = O.

Variabilele de stare pot fi extensive sau intensive.

Variabilele extensive sînt proporţionale cu masa sau cu numărul de moli ai sistemului; ele nu se definesc decît pentru ansamblul sistemului şi au proprietăţi aditive; masa, volumul, numărul de moli, energia internă.

Variabilele intensive sînt independente de masa sistemului. Ele sînt definite într-un punct al sistemului şi, în general, au aceleaşi valori în toate punctele: temperatura, presiunea , indice de refracţie, volum molar etc.

Un sistem se găseşte în echilibru termodinamic cînd valorile variabilelor de stare sînt aceleaşi în orice punct al sistemului şi nu evoluează în timp. Aceasta implică realizarea simultană a echilibrelor termic, mecanic şi chimic. Echilibrul nu poate evolua decît sub acţiunea unui factor provenind din mediul exterior.

Transformările unui sistem

Dacă una sau mai multe variabile de stare variază în funcţie de timp se spune că sistemul suferă o transformare. Transformarea sistemului este definită printr-o scuccesiune de stări prin care trece sistemul în cursul evoluţiei lui. Transformările se limitează la două stări: starea iniţială (SI) şi starea finală (SF). Dacă între cele două stări valorile variabilelor se modifică prin cantităţi infinitezimale se spune că transformarea este elementară. De exemplu :

- starea 1 (iniţială) : P, V , T
- starea 2 (finală) : P+dP, V+dV, T+dT

Dacă valorile variază cu cantităţi finite, transformarea este finită. De exemplu:

starea 1 : P, V , T

starea 2: P + ΔP, V+ ΔV, T + ΔT

Tipuri de transformări finite

Cînd starea finală este diferită de starea iniţială, transformarea este deschisă, iar cînd este identică transformarea este ciclică sau închisă (fig. 6.1). De exemplu: starea unui gaz introdusă într-un sistem este deschisă cu ajutorul variabilelor independente T şi P . Din punct de vedere energetic tranformările pot fi spontane (posibile) şi nespontane (imposibile). Transformările spontane nu necesită un aport energetic din mediul exterior. De exemplu: toate gazele difuzează reciproc formînd amestecuri omogene; reacţia de neutralizare dintre un acid şi o bază are loc chiar la temperatura camerei.

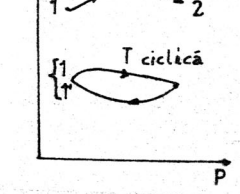



Fig. 6.1.-Reprezentarea transformărilor deschise (1≠2) şi ciclice (1 ≡ 1')

Transformările nespontane sînt acelea care necesită un aport energetic din partea mediului exterior. De exemplu, formarea unei soluţii apoase de NaOH dintr-o soluţie apoasă de NaCl, necesită un consum de energie electrică (electroliză).

## 6.2. Principiile termodinamicii

Termodinamica se bazează pe trei principii ce decurg din observaţii şi experienţe. Justificarea lor rezidă din verificarea experimentală a consecinţelor lor.

### 6.2.1. Principiul zero al termodinamicii

Acest principiu introduce ca variabilă temperatura; ea reprezintă o proprietate termodinamică a sistemului care determină dacă acesta se găseşte sau nu în echilibru termic.

### 6.2.2. Principiul I al termodinamicii

Primul principiu al termodinamicii exprimă faptul că energia nu poate fi creată sau distrusă în mod spontan, energia unui sistem izolat este constantă. El se mai poate enunţa şi astfel: „ Cînd un sistem trece dintr-o stare iniţială, bine determinată, într-o stare finală pe cale adiabatică, lucrul

primit din mediul exterior este acelaşi, oricare ar fi calea adiabatică dintre cele două stări". Aplicaţiile principiului I al termodinamicii ne oferă legile fundamentale care generează schimbările energetice ce însoţesc o transformare dată; pentru aceasta se introduc două funcţii termodinamice - energia internă (U) şi entalpia (H).

In cursul unei transformări ciclice, dacă sistemul a primit energie n($Q > 0$), el furnizează lucru ($W < 0$); dacă sistemul primeşte lucru ($W > 0$) cedează căldură ($Q < 0$) (fig. 6.2. a). In ambele cazuri cantitatea de energie primită este egală, în valoare absolută cu cantitatea eliberată: $Q + W = 0$. Suma $Q + W$ este diferită pentru cicluri diferite de transformare (fig.6.2.b).

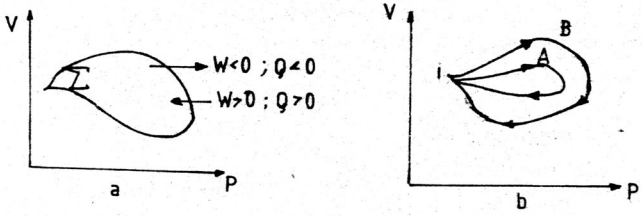


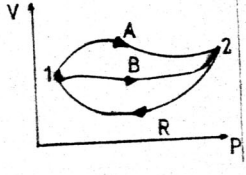

Figura 6.2.

Pentru parcursul A vom avea $W_A + Q_A = 0$ , iar pentru parcursul B vom avea $W_B + Q_B = 0$ .
Dar $W_A \neq W_B$ şi $Q_A \neq Q_B$.

Principiul I al termodinamicii nu precizează însă dacă transformarea este posibilă (spontană).

In cazul unei transformări ciclice, la trecerea sistemului din starea iniţială (1) în starea finală (2) suma $W+Q \neq 0$ şi nu depinde decît de cele două stări. Pentru cele două transformări ciclice din figura 6.3., corespunzătoare parcursurilor AR şi BR, se pot separa trei căi de transformare (1)-(2).

Fig.6.3.




A, cu $W_A$ şi $Q_A$
B, cu $W_B$ şi $Q_B$
} $W_A \neq W_B$, $Q_A \neq Q_B$
R, cu $W_R$ şi $Q_R$

Prin aplicarea relaţiei vala-

bile pentru o transformare ciclică | pentru căile AR şi BR obţinem:

$$AR: \quad W_A + Q_A + W_R + Q_R = 0 \quad \text{şi}$$

$$BR: \quad W_B + Q_B + W_R + Q_R = 0$$

$$W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

Deci cantităţile W şi Q depind de drumul parcurs, dar suma W + Q nu depinde decît de starea iniţială şi finală a sistemului. Aşadar sistemul posedă o proprietate U egală cu suma Q + W, numită <u>energie internă</u>, care variază la trecerea de la starea iniţială (1) la cea finală (2), oricare ar fi drumul urmat, cu mărimea $\Delta U$.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Dacă $\Delta U > 0$ energia sistemului creşte, iar dacă $\Delta U < 0$ energia sistemului scade.

Energia internă este o funcţie de stare- o proprietate extensivă şi este descrisă cu ajutorul a două variabile independente: U = f(x,y). Ea conţine unii termeni printre care, energia cinetică şi potenţială a moleculelor prezintă contribuţia majoră. Astfel, expresia matematică a primului principiu:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$$

Cei doi termeni se exprimă în aceleaşi unităţi: J sau kJ.

<u>Aplicaţii ale principiului I al termodinamicii la sistemele chimice. Termochimie</u>

Un sistem chimic este reprezentat printr-o reacţie chimică care indică evoluţia sistemului de la starea de reactanţi (starea iniţială) la cea de produşi de reacţie (starea finală).

Partea din termodinamică care se ocupă cu schimburile de energie care au loc în cursul unei reacţii chimice se numeşte <u>termochimie</u>.

Reacţiile au loc fie la volum constant, fie la presiune constantă. Ele, de asemenea, se pot petrece fie cu absorbţie de căldură (<u>reacţii endoterme</u> cu $Q > 0$) sau cu degajări de căldură (<u>reacţii exoterme</u> cu $Q < 0$).

Deci pentru reacţiile care au loc la V=constant, căldura de reacţie este egală cu variaţia energiei interne a sistemului căci $W = \int_e^{\infty} dW = \int PdV$, şi cum $dV = 0$ rezultă că $W = 0$. Aşadar căldura de reacţie nu depinde decît de starea

Pentru reacţiile care au loc la presiune constantă se demonstrează că $Q_P$ este egală cu variaţia entalpiei sistemului ce nu depinde decît de starea iniţială şi starea finală: Dar $H = U + PV$. Deci $Q_p = H_f - H_i = \Delta H$ ; $\Delta H = \Delta U + P \Delta V$ .

Dacă $\Delta H < 0$, reacţia este exotermă şi $\Delta H > 0$ reacţia este endotermă. Pentru o temperatură dată, între cele două mărimi, $Q_P$ şi $Q_V$ există următoarea relaţie $Q_P = Q_V + (n_2 - n_1)RT$ unde; $n_2 - n_1$ reprezintă variaţia numărului de moli în reacţie. Dacă $Q_P$ şi $Q_V$ se exprimă în J, R = 8,32 $J.grad^{-1}.mol^{-1}$; dacă Q se exprimă în calorii R = 2 $cal.grad^{-1}.mol^{-1}$.

Termochimie

Termochimia studiază aspectele termice ale reacţiilor chimice sau căldurile de reacţie.

In general, căldura de reacţie ($Q_P$ sau $Q_V$) reprezintă cantitatea de căldură absorbită sau degajată de un sistem, în timpul sau după realizarea reacţiei, pentru ca temperatura finală să fie egală cu temperatura iniţială.

Ecuaţia termochimică este ecuaţia chimică însoţită de efectele termice şi precizarea condiţiilor de lucru: temperatura de lucru, starea fizică a participanţilor la reacţie. Cum majoritatea reacţiilor au loc la P = const., în ecuaţiile termochimice se precizează valoarea entalpiei standard, $\Delta H^0_{298}$ - de exemplu:

$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} = SO_{3(g)} \; ; \; \Delta H^0_{298} = -23,5 \text{ Kcal}$$

$$6\, C_{(grafit)} + 3H_{2(g)} = C_6H_{6(\ell)}; \; \Delta H^0_{298} = -11,7 \text{ Kcal}$$

Entalpiile de reacţie se determină fie pe cale experimentală (calorimetrică), fie prin calcul, utilizînd valorile entalpiilor altor reacţii alese în mod convenabil (metoda indirectă).

In funcţie de natura transformărilor chimice se deosebesc mai multe categorii de entalpii: de formare, de legătură, de ruptură, de combustie, de dizolvare, de schimbare de stare etc.

In condiţii standard ( T = 298°K şi P = 1 atm) mărimile poartă denumirea de entalpie standard - $\Delta H^0$. In condiţii diferite de cele standard se notează cu $\Delta H_T$ unde T este temperatura reală.

Entalpia de formare standard a unui compus - $\Delta H^0_f$ - reprezintă variaţia entalpiei reacţiei de formare a unui mol de

compus din elemente, în condiţii standard:

Exemple: $H_{2(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = H_2O_{(\ell)}$ ; $\Delta H_f^o = -67,4$ Kcal

$2C_{(grafit)} + 2H_{2(g)} = C_2H_{4(g)}$ ; $\Delta H_f^o = +12,42$ Kcal

**Prin convenţie, entalpia de formare a unui corp pur, în condiţii standard, este egală cu zero.**

Entalpia de reacţie - $\Delta H_R$ . Pentru o reacţie generală:

$$aA + bB = cC + dD \quad ; \quad \Delta H_R = \ldots$$

Entalpia de reacţie este egală cu diferenţa dintre suma entalpiilor produşilor de reacţie şi cea a reactanţilor.

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_{produşi} - \sum \Delta H_{reactanţi}$$

$$\Delta H_R = (c \cdot \Delta H_C + d \cdot \Delta H_D) - (a \cdot \Delta H_A + b \cdot \Delta H_B)$$

Să se calculeze entalpia reacţiei ( $\Delta H_R$ ) pentru sistemul:

$Fe_2O_{3(s)} + 2Al_{(s)} = Al_2O_{3(s)} + 2Fe_{(s)}$ ; $\Delta H_R = ?$

Se ştie că $\Delta H^o_{f,\,Al_2O_3} = -399$ Kcal/mol; $\Delta H^o_{f,Fe_2O_3} = -199,8$ Kcal/mol

$$\Delta H^o_R = \Delta H_f - \Delta H_i = (2\,\Delta H^o_{Fe} + \Delta H^o_{f,Al_2O_3}) - (2\,\Delta H^o_{Al} + \Delta H^o_{f,Fe_2O_3})$$

$$\Delta H^o_R = \Delta H^o_{f,Al_2O_3} - \Delta H^o_{f,Fe_2O_3} = -200,5 \text{ Kcal.}$$

Entalpia de legătură - $\Delta H^o_{l\,A-B}$ - reprezintă variaţia entalpiei de formare a unei legături chimice, din atomi în stare gazoasă.

$$A_{(g)} + B_{(g)} = A - B \quad ; \quad \Delta H^o_{l\,A-B} < 0$$

Exemple:

$$H_{(g)} + H_{(g)} = H - H_{(g)} \qquad \Delta H^o_{H-H} = -104 \text{ Kcal}$$

$$H_{(g)} + Cl_{(g)} = H - Cl_{(g)} \qquad \Delta H^o_{H-Cl} = -102,6 \text{ Kcal}$$

Formarea unei legături chimice A-B este totdeauna exotermă, $\Delta H^o_{A-B} < 0$. Reacţia de rupere a legăturii necesită însă un aport energetic. Deci: $A - B_{(g)} = A_{(g)} + B_{(g)}$ ; $\Delta H_r > 0$

Entalpia de rupere este egală cu entalpia de legătură cu semn schimbat

$$H_{2(g)} = H_{(g)} + H_{(g)}; \quad \Delta H_r^{H-H} = - \Delta H_1^{H-H} = +100 \text{Kcal}$$

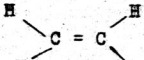
Valoarea entalpiei de legătură (de rupere) ne oferă indicaţii asupra tăriei legăturilor. Cu cît variaţia entalpiei este mare, cu atît legătura este mai puternică.

Entalpia de legătură (energia de legătură) a unui compus este egală cu suma entalpiilor de legătură:

1. $C_{(g)} + 4H_{(g)} = CH_{4(g)}$ ; $\Delta H^o_{f,CH_4} = - 392$ Kcal/mol

Deci:

$$\Delta H_{1,\ CH_4} = 4\ \Delta H_{C-H}\ ; \qquad \Delta H_{C-H} = - 98 \text{ Kcal}$$

2. $2C_{(g)} + 4H_{(g)} =$  $\Delta H_{1,C_2H_4} = ?$

Stiind că $\Delta H_{C-H} = -98$ Kcal şi $\Delta H_{C=C} = - 147$ Kcal vom obţine:

$$\Delta H_{1,C_2H_4} = 4\ \Delta H_{C-H} + \Delta H_{C=C} = - 4 \cdot 98 + (-147);$$

$$\Delta H_{1,C_2H_4} = - 339 \text{ Kcal}$$

Entalpia de combustie - $\Delta H^o_{comb.}$ - reprezintă variaţia entalpiei în cursul reacţiei de oxidare totală a unei substanţe sub acţiunea oxigenului molecular :

$$C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}\ ; \Delta H^o_{comb} = - 334 \text{ Kcal}$$

Entalpia de dizolvare - $\Delta H^o_{diz}$ - reprezintă variaţia entalpiei în cursul dizolvării unei substanţe , cu formarea unei soluţii diluate.

$$CO_{2(g)} + aq(H_2O) = CO_{2(aq)}; \ \Delta H^o_{diz} = - 4,6 \text{ Kcal}$$

Entalpia de transformare de fază - $\Delta H^o_{transf.}$ - corespunde transformărilor fizice ca: vaporizare, sublimare, condensare, topire, trecere dintr-o formă alotropică în alta etc.

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)}\ ; \quad \Delta H^o_{vapor} = 10,5 \text{ Kcal}$$

$$H_2O_{(s)} = H_2O_{(l)}\ ; \quad \Delta H^o_{topire} = 1,438 \text{ Kcal}$$

$$C_{(diamant)} = C_{(grafit)}; \Delta H^o_{trans.alotr.} = - 0,453 \text{ Kcal.}$$

termochimiei:

1. Efectul termic al reacţiei inverse este egal, în valoare absolută, dar de semn contrar cu cel al reacţiei directe (Lavoisier- Laplace)

$$CaCO_{3(s)} = CO_{2(g)} + CaO_{(s)} \quad ; \Delta H^{\circ} = + 43,5 \text{ Kcal}$$

$$CO_{2(g)} + CaO_{(s)} = CaCO_{3(s)} \quad ; \Delta H^{\circ} = - 43,5 \text{ Kcal}$$

2. Ecuaţiile termochimice pot fi adunate sau scăzute membru cu membru, înmulţite sau împărţite între ele sau printr-un număr, ca şi ecuaţiile algebrice (Hess).

3. Entalpia de reacţie este egală cu suma entalpiilor de formare a produşilor minus suma entalpiilor de formare a reactanţilor; se ţine seama şi de coeficienţii stoechiometrice (Hess):

$$\Delta H_R = \sum n_i \ \Delta H_f - \sum n_i \ \Delta H_i$$

Pe baza acestor reguli se pot determina entalpiile unor reacţii care nu se pot obţine prin măsurători directe. De exemplu, să se determine entalpia reacţiei:

$$C_{(grafit)} + 1/2 \ O_{2(g)} = CO_{(g)} \ ; \ \Delta H_{f,CO} = ?$$

cunoscînd următoarele ecuaţii termochimice:

$$1.C_{(grafit)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \ ; \ \Delta H_1 = -93,69 \text{ Kcal}$$

$$2.CO_{(g)} + 1/2 \ O_{2(g)} = CO_{2(g)} \ ; \ \Delta H_2 = -68,29 \text{ Kcal}$$

Făcînd calculele corespunzătoare se obţin:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{f,CO_2} - ( \ \Delta H_{C(gr)} + \Delta H_{f,O_2})$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_{f,CO_2} - ( \ \Delta H_{f,CO} + 1/2 \ \Delta H_{fO_2})$$

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_{f,CO_2} - \Delta H_{f,CO_2} + \Delta H_{fCO} = -25,4 \text{ Kcal}$$

deci: $\Delta H_{f,CO} = - 25,4$ Kcal/mol.

### 6.2.3. Principiul al II-lea al termodinamicii

Principiul al doilea al termodinamicii oferă informaţii cu privire la evoluţia unui sistem precizînd condiţiile care trebuie să le îndeplinească pentru ca sistemul să fie sediul unor transformări spontane reversibile sau ireversibile. El se enunţă astfel: „Un sistem izolat care a suferit o transformare reală

nu poate reveni la starea lui inițială".

Termodinamica ne arată că este posibil de a caracteriza evoluția unui sistem prin introducerea unei funcții de stare numită entropie definită ca raportul dintre cantitatea de căldură schimbată de sistem cu o sursă de căldură din mediul exterior, la temperatura T a sistemului: $S = \frac{Q}{T}$

Entropia este o mărime extensivă și nu depinde decît de starea inițială și cea finală a sistemului și se măsoară în cal/$^oK$ sau J/$^oK$ . O unitate entropică (U e) e 1 cal/$^oK$ .

Pentru o transformare infinitezimală a unui sistem se poate scrie:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad ; \quad \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad ; \quad S_2 - S_1 = \Delta S \quad ; \Delta S \geqslant \int_1^2 \frac{dQ}{T}$$

Pentru un sistem izolat $dQ = 0$ și $\Delta S = 0$ .

Pentru o transformare ciclică $\Delta S = 0$ căci $S_2 - S_1 = 0$ .

In cazul unei transformări deschise reversibile, (1)→(2)

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \quad ; \quad \Delta S = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 \qquad \Delta S > 0$$

Deci pentru orice transformare reversibilă sau ireversibilă, funcția entropică nu se poate micșora, ea rămîne constantă sau crește. Deci ca un proces spontan să se poată produce într-un sistem izolat trebuie ca el să fie însoțit de o creștere a entropiei.

Entropia este o măsură a gradului de ordine a sistemelor Cu cît sistemul este mai ordonat, cu atît și entropia este mai mică și invers. Sensul natural al evoluției unui sistem izolat este acel care tinde să mărească entropia (gradul de dezordine). Termodinamica postulează că entropia unei substanțe elementare sau a unui compus în stare pură, la $0^oK$, este nulă $\Delta S^o_{298} = 0$. Entropia unei substanțe la $T \neq 0^oK$ se calculează cu ajutorul relației:

$$S_T = S^o_{298} + \int_0^T \frac{dQ}{T}$$

Entropia de reacție $\Delta S^o_R$ - este egală cu variația de entropie ce însoțește transformarea respectivă; fiind o funcție de stare, variația ei se supune legilor termochimiei. In cazul reacției:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad \Delta S^o_R = \sum S_f - \sum S_i$$

Să se calculeze variația de entropie $\Delta S^o_R$ pentru reacția:

$C_4H_{10(g)} = 5H_2 + 4C_{(grafit)}$ știind că : $\Delta S^\circ_{H_2(g)} = 31,2$ ue ;

$\Delta S^\circ_{C(grafit)} = 1,36$ ue și $\Delta S^\circ_{C_4H_{10(g)}} = 74,1$ ue

Aplicînd legea lui Hess obținem:

$$\Delta S^\circ_R = \sum S_f - \sum S_i = 5\,\Delta S^\circ_{H_2(g)} + 4\,\Delta S^\circ_{C(grafit)} - \Delta S^\circ_{C_4H_{10(g)}} =$$

$$= 87,3 \text{ cal.}^\circ K^{-1}. \text{ mol}^{-1}$$

Deoarece $\Delta S^\circ_R > 0$ la $298^\circ K$ transformarea este spontană (posibilă).

Evoluția sistemului nu poate fi însă caracterizată numai cu ajutorul entropiei. Termodinamica introduce încă două funcții de stare: entalpia liberă (Gibbs) G și energia liberă F

Entalpia liberă e definită de relația $G = H - TS$ (P=const)

Energia liberă e definită de $F = U - TS$ (V=const.)

Variațiile celor două funcții de stare sînt:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (P=const.) și $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (V=const.)

Se știe că formarea compușilor cu stabilitate mare este însoțită de o degajare mare de căldură, cu $\Delta H < 0$ . Cum o dezordine mai mare înseamnă că $\Delta S > 0$ rezultă că o transformare de la o stare inițială la o stare finală va fi posibilă cînd $\Delta G < 0$ ( $\Delta G = G_f - G_i$) . Deci o transformare la P = const. este cu atît mai posibilă cu cît scăderea entalpiei libere este mai evidentă. Aceleași considerații se pot face și cu privire la $\Delta F$. In general, posibilitatea ca o reacție să aibă loc (să fie spontană), la o temperatură dată, depinde atît de termenulentalpic, cît și de cel entropic. Astfel, o evoluție caracterizată prin $\Delta H < 0$ și $\Delta S > 0$ , corespunde unei transformări spontane, căci $\Delta G < 0$. In același timp o reacție exotermă, $\Delta H < 0$ , însoțită de o micșorare a entropiei , $\Delta S < 0$ , poate deveni posibilă dacă temperatura este suficient de coborîtă, căci

$$|\Delta H| > T|\Delta S| \quad \text{și} \quad \Delta G < 0$$

Din contra, o reacție endotermă, cu $\Delta H > 0$, însoțită de o creștere mare a entropiei, $\Delta S >>> 0$, poate deveni posibilă dacă ea se efectuează la o temperatură suficient de ridicată pentru ca $|\Delta H| < T|\Delta S|$ și $\Delta G < 0$

De exemplu, reacţia $I_{2(g)} = 2\ I_{(g)}$ cu $\Delta G^{o} = +\ 28,9$ Kcal/mol este imposibilă la $298^{o}K$. Dacă se ridică temperatura la $2000^{o}K$, reacţia devine posibilă pentru că $\Delta G^{2000} = -\ 12$ Kcal/mol.

De asemenea, şi funcţiile de stare $\Delta G$ şi $\Delta F$ se supun aceloraşi legi ca şi $\Delta H$ şi $\Delta S$.

Entalpia liberă de formare standard - $\Delta G^{o}$ - se defineşte ca fiind variaţia de entalpie liberă ce însoţeşte formarea unui compus plecînd de la substanţe simple, în condiţii standard. Pentru orice substanţă elementară, în condiţii standard, entalpia liberă de formare este egală cu zero. Variaţia entalpiei libere a unei reacţii chimice se calculează în acelaşi mod cu $\Delta U$, $\Delta H$ şi $\Delta S$, adică:

$$\Delta G^{o} = \sum G_{f}^{o} - \sum G_{i}^{o}$$

Exemplu: Să se calculeze $\Delta G^{o}_{298}$, la P = 1 atm, pentru reacţia:

$$CO_{(g)} + 1/2\ O_{2(g)} = CO_{2(g)}$$

Se ştie că: $\Delta G^{o}_{f,CO_{2(g)}} = -\ 94,3$ Kcal/mol şi

$$\Delta G^{o}_{f,CO(g)} = -\ 32,8 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^{o} = G_{f}^{o} - G_{i}^{o} = \Delta G^{o}_{f,CO(g)} - \left(\frac{1}{2}\Delta G^{o}_{p,O_{2(g)}} + \Delta G^{o}_{f,CO_{(g)}}\right)$$

$\Delta G = -\ 61,5$ Kcal/mol.

Reacţia este posibilă din punct de vedere termodinamic la $T = 298^{o}K$.

## CAP. 7. REACTII CHIMICE

### 7.1 Generalităţi

Numim reacţie chimică acel proces în care dispar unele specii şi apar noi specii chimice.

Reacţiile chimice se pot clasifica după mai multe criterii : criteriul fizic, criteriul chimic.

Clasificarea reacţiilor după criteriul fizic :

cinetic
- după sens
  - reversibile — $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$
  - ireversibile — $S + O_2 = SO_2$
- nr. faze prezente
  - omogene — $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$
  - heterogene — $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$

termochimic
- reacţii endoterme $\Delta H > 0$ — HI - $\Delta H = +6,2$ Kcal/mol
- reacţii exoterme $\Delta H < 0$ — HF - $\Delta H = -64$ Kcal/mol

Clasificarea reacţiilor după criteriul chimic :

a. r. de formare
- combinare — $Zn + S = ZnS$ ; $S + O_2 = SO_2$
- adiţie — $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ ; $CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$

b. r. de descompunere
- termică — $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ ; $CaCO_3 = CaO + CO_2$
- electrochimică — NaCl sol. $\xrightarrow{\text{electroliză}}$ $NaOH + Cl_2 + H_2$
- fotochimică — $2AgCl = 2Ag + Cl_2$

c. r. fără schimbarea stării de oxidare
- deplasare - cu formare de gaze : $CaCO_3 + HCl =$
  cu form. de precip. : $Pb(NO_3)_2 + H_2S =$
- cu schimb de protoni :
  - ionizare - $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$
  - neutralizare - $NaOH + HCl =$
  - hidroliză — $NH_4Cl + H_2O \rightleftharpoons$ ;
    $Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons$
- polimerizare, condensare $(SiO_2)_n$, $(NaPO_3)_n$, $(MBO_2)_n$.

d. react. cu schimbarea stării de oxidare

- fotochimice - $2AgBr = 2Ag + Br_2$ ; $2HI \rightleftharpoons I_2 + H_2$
- termice — $2Al + 3S = Al_2S_3$ ; $2HgO = 2Hg + O_2$
- chimice — $2FeCl_3 + 2KI = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$
- electrochimice — $H_2SO_4$ (sol) $\xrightarrow{\text{electroliză}} H_2 + O_2$

7.2. Reacţii fără schimbarea stării de oxidare.

Din această categorie ,cele mai importante sînt reacţiile cu transfer de protoni (reacţiile protolitice);acesta are loc în reacţiile de ionizare,neutralizare şi hidroliză.

7.2.1. Reacţii de ionizare.

Acest tip de reacţii se mai numesc şi reacţii de disociaţie electrolitică la care participă şi moleculele solventului

$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$ ; $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$ .

Transferul protonului decurge de la acid la solvent :

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ \quad \Delta H = -261 \text{ Kcal/mol} \text{ şi}$$

$$K = \frac{[H_3O^+]}{[H^+][H_2O]} \sim 10^{200}$$

Valorile mari ale lui K şi $\Delta H$ dovedesc că echilibrul hidratării protonului este complect deplasat spre dreapta.

Transferul protonului se poate face şi la o bază:

$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ deci $NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$

In teoria protolitică se admite că o reacţie acido-bazică are loc totdeauna cu transfer de proton ; acidul este donor de proton şi baza este acceptor de proton. Deci se mai poate scrie : $A \rightleftharpoons B + H^+$

$$\underset{\text{acid}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{bază}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{acid}}{H_3O^+}$$
$$\qquad\qquad\quad \text{bază}$$

In concordanţă cu această teorie acizi şi baze pot fi molecule neutre,cationi şi anioni :

- acizi : $HCl, HCOOH, H_2O, NH_3, NH_4^+, H_3O^+, HSO_4^-, HS^-$ ;
- baze : $NH_3, RNH_2, H_2O, HSO_4^-, Cl^-, NO_3^-, HO^-$.

Apa şi amoniacul pot avea comportament atît de acid cît şi de bază - sînt amfiprotici :

$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ ; $NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

Caracterul de acid sau de bază e pus în evidenă de natura partenerului :

$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$ $\qquad$ $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$

$HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ Cl^-$ $\qquad$ $NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$

Tăria unui acid sau a unei baze este dată de <u>constanta de aciditate (bazicitate)</u> :

$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ ; $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \qquad K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]}$$

In funcţie de valorile pentru $K_a$ acizii se clasifică în:

- acizi tari $K_a > 10^{-2}$
- acizi tărie mijlocie $K_a = 10^{-2} - 10^{-3}$
- acizi slabi $K_a = 10^{-4} - 10^{-7}$
- acizi f.slabi $K_a = 10^{-7} - 10^{-11}$

Tabel 7.1.

Constante de ionizare ale unor acizi şi baze

| Acizi | $K_a$ | Baze | $K_b$ |
|---|---|---|---|
| $CH_3COOH$ | $1,75.10^{-5}$ | $NH_3$ | $1,76.10^{-5}$ |
| $HCOOH$ | $1,76.10^{-1}$ | $C_6H_5NH_2$ | $3,83.10^{-10}$ |
| $H_2CO_3$ | $K_1=4,47.10^{-7}$<br>$K_2=5,62.10^{-11}$ | $CH_3NH_2$ | $4,40.10^{-4}$ |
| | | $H_2N-NH_2$ | $K_1=9.10^{-7}$<br>$K_2=9.10^{-16}$ |
| $HCN$ | $7,2.10^{-10}$ | | |

Ostwald a dat o relaţie între constanta de ionizare şi gradul de disociere $\alpha$ $\qquad K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$ ; $\alpha = \frac{\text{nr.molec.ionizate}}{\text{nr.total molecule}}$

<u>Scara pH</u>

P.L.Soerensen a introdus noţiunea de pH care este o mărime a aciditătii (sau bazicităţii) unei soluţii; pH-ul <u>reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentraţiei(activităţii) ionilor de hidroniu</u> din soluţie:

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{sau} \quad pH = -\log a_{H_3O^+}$$

In mod analog $pOH = -\log [HO^-]$ sau $pOH = -\log a_{HO^-}$

In apa pură $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-14} = 10^{-7}$ şi $pH + pOH = 14$

- cînd $[H_3O^+] > [HO^-]$ şi $[H_3O^+] > 10^{-7}$ $pH < 7$ -sol.acidă
- cînd $[H_3O^+] = [HO^-]$ şi $[H_3O^+] = 10^{-7}$ $pH = 7$ -sol.neutră
- cînd $[H_3O^+] < [HO^-]$ şi $[H_3O^+] < 10^{-7}$ $pH > 7$ -sol.alcalină

### 7.2.2. Reacţii de neutralizare.

Reacţiile de neutralizare sînt reacţiile dintre acizi şi baze cu formare de săruri şi molecule de solvent:

$$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) = (Na^+ + Cl^-) + 2H_2O$$

Cum ionii $Na^+$ şi $Cl^-$ rămîn în soluţie se consideră că apa rezultă din reacţia ionilor activi : $H_3O^+ + HO^- = 2H_2O$

Deci, reacţia de hidroliză se poate generaliza :

$$HA + BOH \rightleftharpoons (B^+ + A^-) + H_2O$$

Se cunosc reacţii de neutralizare care se petrec şi în alţi solvenţi: $NH_3$ lichid, $SO_2$ lichid, $N_2O_4$ lichid.

$NH_4Cl + KNH_2 = KCl + 2NH_3$ - în $NH_3$ lichid

Deci, putem ilustra reacţiile dintre ionii activi :

- în $NH_3$ lich. $\quad NH_4^+ + NH_2^- \rightleftharpoons NH_3 + NH_3$
- în $SO_2$ lich. $\quad SO^{2+} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons SO_2 + SO_2$
- în $N_2O_4$ lich. $\quad NO^+ + NO_3^- \rightleftharpoons N_2O_4$

Titrările acido-bazice se bazează pe reacţiile de neutralizare. Neutralizarea se produce cînd acidul şi baza se găsesc în cantităţi echivalente.

### 7.2.3. Reacţii de hidroliză.

Reacţiile de hidroliză sînt reacţiile dintre ionii unei sări şi moleculele de apă. Soluţiile apoase ale diferitelor săruri prezintă caracter mai mult sau mai puţin alcalin sau acid. Aceasta se datoreşte faptului că apa are caracter de amfolit; se poate deci defini hidroliza ca fiind o reacţie în care apa intervine prin proprietăţile sale acido-bazice.

Pentru ca o sare să hidrolizeze terbiue ca ea să provină dintr-o reacţie de neutralizare în care cel puţin unul din parteneri să fie electrolit slab. Hidrolizează deci, sărurile provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază slabă, ($NH_4Cl$) acid slab cu bază tare ($Na_2CO_3$) sau acid slab cu bază slabă ($CH_3COONH_4$). Sărurile provenite din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare nu hidrolizează ; în soluţiile lor apoase

ele vor fi total disociate ; în consecinţă ,nu are loc nicio variaţie în concentraţia ionilor ,deci nici o variaţie în pH.

Hidroliza $Na_2CO_3$:

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + 2H_2O \rightleftharpoons (2Na^+ + 2HO^-) + H_2CO_3$$

Soluţia apoasă va avea caracter alcalin căci predomină $HO^-$.

Această reacţie mai poate fi privită ca reacţia unui anion cu apa : $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + HO^-$

Hidroliza $NH_4Cl$ : -reacţia unui catin cu apa ,deci:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + (H^+ + Cl^-) \; ; \quad NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Sol. are caracter acid sadică $B^+ + 2H_2O \rightleftharpoons BOH + H_3O^+$

Hidroliza $CH_3COONH_4$ - sau reacţie unui cation şi a unui anion cu apa , deci : $(A^- + B^+) + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$

$$(CH_3COO^- + NH_4^+) + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

Dacă tăria acidului şi a bazei sînt comparabile soluţia are, practic, caracter neutru.

### 7.3. Reacţii cu schimbarea stării de oxidare.

Reacţiile de oxido-reducere sînt reacţii ce se petrec cu schimbarea stării de oxidare a unor elemente din moleculele ce interacţionează. Modificările stărilor de oxidare sînt însoţite de transfer de electroni

#### 7.3.1. Starea de oxidare.

Starea de oxidare (Număr de oxidare,cifră de oxidare)este o noţiune arbitrară care nu este sinonimă cu numărul de legături ce le formează un atom într-o moleculă. Starea de oxidare a unui atom dintr-o entitate chimică ,reprezintă sarcina care rămîne pe atom,după ce atribuim electronii din legăturile chimice elementelor mai electronegative (Pauling).Starea de oxidare a unui element dintr-o moleculă este egală cu numărul electronilor proprii pe care-i foloseşte în formarea legăturilor chimice cu atomii parteneri. Conform normelor IUPAC,starea de oxidare se notează cu cifre romane precedate de semn , iar sarcina ionilor cu cifre arabe urmate de semn: Cl +V ( $HClO_3$), N +V ($HNO_3$) şi $Na^+$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, $SO_4^{2-}$.

Pentru a stabili corect starea de oxidare a unui atom dintr-o moleculă trebuie să se cunoască structura moleculei, valorile electronegativităţilor elementelor din moleculă( tabel 3.4) şi să se ţină seama de o serie de reguli :

a. Starea de oxidare a unui atom dintr-o moleculă de substanţă elementară este egală cu zero : $N_2^0$ ,$Cl_2^0$ ,$O_2^0$ .

Electronii din perechea ce realizează legătura covalentă sînt la fel de puternic atraşi de atomii parteneri,căci aceştia au aceeaşi valoare a electronegativităţii .

b. Fluorul,cel mai electronegativ element ,are în toţi compuşii săi starea de oxidare -I ;

c. Oxigenul are în majoritatea compuşilor starea de oxidare -II ; în apa oxigenată şi în compuşii peroxo are starea de oxidare -I ; în oxizii fluorului el prezintă stări de oxidare pozitive : +II în $F_2O$ şi +I în $F_2O_2$.

d. Hidrogenul,în majoritatea compuşilor ,are stare de oxidare +I ($H_2O$, $HNO_3$);în hidrurile ionice el este -I ($LiH$,$CaH_2$).

e. Starea de oxidare a unui atom dintr-o combinaţie ionică este egală cu sarcina sa electrică : $Na^+Cl^-$, $Ca^{2+}SO_4^{2-}$.

f. In compuşii covalenţi starea de oxidare a unui atom e egală cu sarcina care rămîne pe el atunci cînd fiecare pereche de electroni de legătură este complet atribuită celui mai electronegativ dintre atomii parteneri.

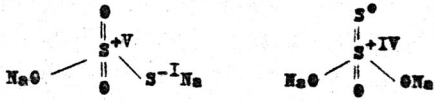
In combinaţii ca $H_2SO_4$,$HNO_3$,$HClO_4$,$KMnO_4$,$K_2Cr_2O_7$,atomul de oxigen are valoarea X mai ridicată decît a atomilor de S,N, Cl,Mn,Cr. In acest caz ,perechile de electroni din legăturile E-O sînt mai puternic atrase de către oxigen;în consecinţă,elementele partenere rămîn cu sarcini formale pozitive,numărul lor fiind egal cu numărul de electroni pe care-i foloseşte elementul în realizarea acestor legături.

In combinaţiile în care există legătură E-E ,starea de oxidare a atomului E se calculează numai după ce stabilim structura compusului respectiv ,de ex.:

- în $H_2SO_5$ (ac. monoperoxosulfuric) şi în $H_2S_2O_8$(ac. monoperoxodisulfuric) starea de oxidare a S este tot +VI ca şi în $H_2SO_4$.În acest caz,prezenţa legăturii peroxidice face ca rezultatul sumei algebrice a sarcinilor negative şi pozitive să fie ne dea o stare de oxidare irealâ ;

- în $H_2S_n$ (polisulfani) starea de oxidare a atomilor de sulf marginali este -I ,iar a celor centrali este zero:

- în $Na_2S_2O_3$ cei doi atomi de sulf sînt la stări de oxidare diferite :




7.3.2. Oxidare și reducere. Agenți oxidanți și agenți reducători.

Oxidarea reprezintă procesul de cedare de electroni; în urma acestui proces starea pozitivă a elementului își mărește valoarea. Reducerea reprezintă procesul de acceptare de electroni, starea de oxidare pozitivă a elementului micșorîndu-și valoarea. Procesele de oxidare și de reducere au loc concomitent prin transferul electronilor de la un atom la altul. Într-o reacție redox numărul electronilor cedați de un reactant este egal cu numărul de electroni acceptați de reactantul partener.

Agenți oxidanți și agenți reducători.

Tipuri de oxidanți. Oxidanți pot fi acei atomi, molecule sau ioni care în timpul proceselor redox acceptă electroni. Totdeauna, combinațiile la care elementul capabil de proces redox este la starea maximă de oxidare sînt oxidante.

Elemente cu caracter oxidant : $F_2, Cl_2, Br_2, O_2, O_3$.

Combinații cu caracter oxidant : $HNO_3$ (dil. și conc.), $H_2SO_4$ (Conc.) $HClO_3, HClO_4, KClO_3, KMnO_4, CrO_3, K_2Cr_2O_7$.

Tipuri de reducători. Reducători pot fi acei atomi, molecule sau ioni care în timpul procesului redox cedează electroni, starea de oxidare pozitivă a elementului mărindu-și valoarea. Combinațiile în care elementul capabil de proces redox este la starea minimă de oxidare au caracter reducător.

Elemente cucaracter reducător : $H_2, C, P_4, S_8, Na, Mg, Ca, Al, Fe, Zn$.

Combinații cu caracter reducător : $CO, SnCl_2, PH_3, H_2S, Na_2S, KI$, HCl(conc.) $TiCl_3, FeSO_4$, $LiH$, $CaH_2$.

Combinații cu caracter oxido-reducător. Unele combinații au capacitatea de a se comporta sâît ca oxidanți cît și ca reducători, în funcție de capacitatea redox a partenerului. În acest caz, elementul capabil de schimb de electroni se află la o stare intermediară de oxidare. Cu acest rol putem cita : $Cl_2$, $Br_2$, $S_8, H_2O_2, SO_2, H_2SO_3, HNO_2$, $H_3AsO_3$.

Capacitatea unui element de a juca rol de oxidant sau de reducător poate fi corelată cu poziția lui în sistemul periodic, deci cu valoarea electronegativității lui. Nemetalele cu carac-

ter puternic electronegativ, prezintă caracter oxidant, căci au tendinţă mare de a primi electroni ( $\chi_F = 4,1$ ; $\chi_O = 3,5$ ). Metalele, din contra, au tendinţă mare de a ceda electroni şi joacă rol de reducători ( $\chi_{Na} = 0,9$ ; $\chi_{Cs} = 1$ ).

In concluzie, ne putem da seama de rolul de oxidant sau de reducător al unei combinaţii după starea de oxidare la care se află elementul capabil de schimb electronic.

Exemple : Sulful

| St. de oxid. | -II | 0 | +IV | +VI |
|---|---|---|---|---|
| Compuşi | $H_2S$ | S | $SO_2, H_2SO_3$ | $SO_3, H_2SO_4$ |

$H_2S$ şi toate sulfurile sînt agenţi reducători ;
$SO_3$ şi $H_2SO_4$ conc. sînt agenţi oxidanţi ;
Sulful, $SO_2$ şi $H_2SO_3$ sînt agenţi oxido-reducători

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2H_2SO_4 + C = CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$$

$$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO \quad ; \quad S + Zn = ZnS$$

### 7.3.3. Stabilirea coeficienţilor în reacţiile de oxido-reducere.

In stabilirea coeficienţilor unei reacţii redox trebuie să se ia în consideraţie că totdeauna numărul electronilor acceptaţi este egal cu numărul electronilor cedaţi. Schemele de transfer electronic se pot scrie prin metoda algoritmică sau metoda ione-electronică ; prima metodă se utilizează în cazul reacţiilor ce se petrec în mediu anhidru, iar metoda a doua în cazul reacţiilor ce se petrec în soluţie . In scema de transfer electronic trebuie să se indice şi mediul în care se petrece reacţia : $H^+$, $H_2O$ sau $HO^-$.

$$\overset{+VII}{2KMn}\overset{-I}{O_4} + 10KI + 8H_2SO_4 = 5\overset{0}{I_2} + \overset{+II}{2MnSO_4} + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O \quad \Big| \; 2$$
$$2I^- = I_2 + 2e^- \quad \Big| \; 5$$

$$\overset{+II}{2MnCl_2} + 5\overset{0}{Br_2} + 16KOH = \overset{+VII}{2KMnO_4} + 4KCl + 10KBr + 8H_2O$$

$$Mn^{2+} + 8HO^- = MnO_4^- + 5e^- + 4H_2O \quad \Big| \; 2$$
$$Br_2 + 2e^- = 2Br^- \quad \Big| \; 5$$

### 7.3.4. Clasificarea reacţiilor de oxido-reducere.

În funcţie de elementul care cedează sau acceptă electroni ,reacţiile de oxido-reducere se clasifică în trei clase: a.-reacţii redox intramoleculare , b.-reacţii redox de disproporţionare sau dismutaţie şi c.-reacţii redox intermoleculare.

a. Reacţii de oxido-reducere intramoleculare.

În acest tip de reacţii schimbul de electroni se realizează între atomi diferiţi ce aparţin aceleaşi molecule.

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2 \quad ; \quad 2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3/2\,O_2$$

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \quad ; \quad Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$$

b. Reacţii de disproporţionare

În acest tip de reacţii schimbul de electroni se realizează între atomi identici ce aparţin aceluiaşi tip de moleculă ;ele se mai numesc şi reacţii de autooxidare-autoreducere.

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O \; ; \; 4ClO_3K = 3KClO_4 + KCl$$

$$4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4 \quad ; \quad 3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

c. Reacţii de oxidoreducere intermoleculare.

În acest tip de reacţii schimbul de electroni se face între atomi diferiţi din molecule diferite.

$$5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

### 7.3.5. Corelaţia între sensul reacţiilor redox şi valoarea potenţialelor de electrod.

Sensul unei reacţii redox este determinat de o serie de factori : valorile potenţialelor de electrod ale celor două cupluri partenere, concentraţia reactanţilor, pH-ul soluţiei, prezenţa ionilor străini,etc.

Potenţial de electrod.

Potenţialul de electrod sau tensiunea de electrod - $\mathcal{E}_{el}$ - reprezintă diferenţa de potenţial ce apare la suprafaţa de contact dintre un metal şi soluţia unui electrolit (format din tr-o sare a acelui metal). Valoarea absolută a tensiunii de electrod nu poate fi măsurată direct.Ea poate fi determinată numai dacă se realizează o pilă formată din metalul de studiat şi un electrod de referinţă ,cu potenţial de electrod cunoscut.Se măsoară f.e.m.a pilei obţinute şi de determină astfel valoarea $\mathcal{E}_{el}$.

Unul din electrozii de referinţă utilizat în determinarea valorii $\mathcal{E}_{el}$ este <u>electrodul normal</u> (<u>standard</u>) <u>de hidrogen</u>. Acesta este format (fig.7.1.) dintr-o placă de Pt platinată (acoperită electrolitic cu un strat subţire de Pt spongioasă-negru de Pt ),cufundată într-o soluţie de $H_2SO_4$ 1 n şi prin care trece un curent de $H_2$ la p = 1 atm.;se lucrează la 25°C-condiţii standard. În buretele de Pt hidrogenul disociază în atomi care se comportă ca un metal:

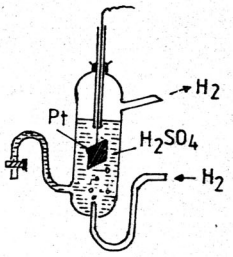



Fig. 7.1.
Electrodul normal de hidrogen

$$H_2 \rightleftharpoons 2H \; ; \; H \rightleftharpoons H^+ + e^-$$

În sol.$H_2SO_4$ 1n $a_{H_3O^+} = 1$

Convenţional $H^+/1/2\ H_2 = 0,00$ V

Formula acestui electrod e :

$$Pt \mid H_2 \mid H^+$$

Deci, <u>potenţialul de electrod</u>(<u>tensiunea de electrod</u>) este f.e.m. a pilei cu potenţialul unuia din electrozi egal cu zero.În acest caz,f.e.m. a pilei ne dă direct valoarea potenţialului standard de electrod pentru metalul studiat .

Semnul potenţialului de electrod este ales în mod convenţional. <u>Metalele cu tensiune de dizolvare mare</u> (metalele alcaline,alcalino-pământoase ) trimit uşor ioni în soluţie şi se încarcă negativ în raport cu soluţia.În acest caz se consideră că ele au un <u>potenţial de electrod negativ</u>.( $\mathcal{E}_{el} < 0$ ).<u>Metalele cu tensiune de dizolvare mică</u> (Ag,Au,Pt ),a căror ioni metalici se reduc foarte uşor,<u>se încarcă pozitiv</u> în raport cu soluţia şi au <u>potenţialul de electrod pozitiv</u>- ( $\mathcal{E}_{el} > 0$ ).

În funcţie de valorile $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ elementele se aşează într-o serie,<u>şeria potenţialelor electrochimice</u> sau <u>şeria activităţii chimice</u> ( tabel 7.2.) .<u>Potenţialele de reducere</u> se obţin cînd cuplul redox este considerat :

$$\text{f.oxidat}/\text{f.redusă}\ ,\ \text{deci}\ \ \text{cation}/\text{metal}\ \ \text{şi}\ \ \text{anion}/\text{nemetal}$$

Potenţialul de oxidare pentru un cuplu este egal şi de semn contrar cu potenţialul de reducere : $\mathcal{E}^{\circ}_{ox} = -\mathcal{E}^{\circ}_{red}$

Tabel 7.2.

Potenţiale standard de electrod -$\mathcal{E}^{\circ}$- ale unor sisteme oxido-reducătoare.

| Forma oxidată | Nr. de electroni | Forma redusă | $\mathcal{E}^{\circ}$ (volţi) |
|---|---|---|---|
| $F_2$ | 2 e | $2F^-$ | 2,87 |
| $H_2O_2 + 2\,H^+$ | 2 e | $2\,H_2O$ | 1,77 |
| $Au^+$ | 1 e | Au | 1,7 |
| $MnO_4^- + 8H^+$ | 5 e | $Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,52 |
| $ClO_3^- + 6H^+$ | 6 e | $Cl^- + 3H_2O$ | 1,45 |
| $Au^{3+}$ | 3 e | Au | 1,42 |
| $Cl_2$ | 2 e | $2\,Cl^-$ | 1,36 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$ | 6 e | $2\,Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,33 |
| $MnO_2 + 4H^+$ | 2 e | $Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,23 |
| $2IO_3^- + 6H^+$ | 1o e | $I_2 + 3H_2O$ | 1,19 |
| $HNO_2 + H^+$ | 1 e | $NO + H_2O$ | o,99 |
| $Br_2$ | 2 e | $2\,Br^-$ | 1,o7 |
| $NO_3^- + 4H^+$ | 3 e | $NO + 2\,H_2O$ | o,96 |
| $NO_3^- + 3\,H^+$ | 2 e | $HNO_2 + H_2O$ | o,94 |
| $Hg^{2+}$ | 2 e | Hg | o,84 |
| $Ag^+$ | 1 e | Ag | o,8o |
| $Fe^{3+}$ | 1 e | $Fe^{2+}$ | o,77 |
| $O_2 + 2\,H^+$ | 2 e | $H_2O_2$ | o,68 |
| $MnO_4^-$ | 1 e | $MnO_4^{2-}$ | o,61 |
| $I_2$ | 2 e | $2\,I^-$ | o,54 |
| $SO_3^{2-} + 6\,H^+$ | 4 e | $S + 3\,H_2O$ | o,45 |
| $Cu^{2+}$ | 2 e | Cu | 0,34 |
| $SO_4^{2-} + 2H^+$ | 2 e | $SO_3^{2-} + H_2O$ | o,33 |
| $Sn^{4+}$ | 2 e | $Sn^{2+}$ | o,15 |
| $2\,H^+$ | 2 e | $H_2$ | o,oo |
| $Pb^{2+}$ | 2 e | Pb | - o,13 |
| $Sn^{2+}$ | 2 e | Sn | - o,14 |
| $Fe^{2+}$ | 2 e | Fe | - o,44 |
| $Zn^{2+}$ | 2 e | Zn | - o,76 |
| $Mn^{2+}$ | 2 e | Mn | - 1,18 |
| $Al^{3+}$ | 3 e | Al | - 2,35 |
| $Mg^{2+}$ | 2 e | Mg | - 2,34 |
| $Na^+$ | 1 e | Na | - 2,71 |
| $Ca^{2+}$ | 2 e | Ca | - 2,87 |
| $Li^+$ | 1 e | Li | - 3,o1 |

In scara potențialelor de reducere , cu cît $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ este mai negativ ,cu atît sistemul este mai reducător ( prin forma redusă a cuplului); în mod asemănător, cu cît $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ este mai pozitiv cu atît sistemul este mai oxidant ( prin forma oxidată a cuplului).

Potențialul de electrod al unui sistem este dependent de condițiile de lucru : concentrația reactanților, temperatura, pH-ul soluției, prezența ionilor străini. Ecuația lui Nernst corelează aceste mărimi :

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{\circ}_{el} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

R = const. gazelor
T = temp . absolută
F = nr. Faraday
n = nr.electroni implicați în procesul redox
$\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ = pot. stand. de electrod

sau, făcînd înlocuirile

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{0}_{el} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

a =concentrație activă = activitate ; a = f.c ; f = coeficient de activitate - $f < 1$ .

In cazul unui electrod ion metal / metal $a_{red}$ = const. și valoarea corespunzătoare se înglobează în $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ ; atunci :

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{0}_{el} + \frac{0,059}{n} \log a_{ox}$$

In cazul unui electrod nemetal / anion $a_{ox}$ = const. și se obține : $\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{\circ}_{el} + \frac{0,059}{n} \log a_{red}$

Influența concentrației asupra valorii $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$.

Se dă reacția : $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$

$\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ = +0,15 v .Dacă se mărește concentrația $SnCl_2$ de 10 ori atunci $a_{Sn^{2+}} \longrightarrow 10\, a_{Sn^{2+}}$ ; presupunem că reducerea $Fe^{3+}$ este totală ; atunci :

$$\mathcal{E}_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = 0,15 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a_{Sn^{4+}}}{10 . a_{Sn^{2+}}} = 0,15 + 0,0291 \log \frac{1}{10} =$$

$$= 0,121 \text{ V.}$$

Deci, prin mărirea concentrației $SnCl_2$-reducătorului - valoarea $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ s-a micșorat.

Influența pH-ului asupra valorii $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ .

pH-ul soluției produce modificări mari ale valorii $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$, mai cînd se modifică tipul speciei ionice ce participă la reacție :

a. pH=0 $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{\circ}_{el} + \frac{0,059}{6} \log \frac{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]\left[H^+\right]^{14}}{\left[Cr^{3+}\right]^2\left[H_2O\right]^7} \quad \begin{matrix} HNO_3\ 1n; \mathcal{E}=1,33\ V \\ HCl\ 1n; \mathcal{E}=0,99\ V \end{matrix}$$

pH = 6 $CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H_2O = Cr(OH)_3 + 5HO^-$ $\mathcal{E} = +0,64$ V

pH =10 $CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H_2O = \left[Cr(OH)_4\right]^- + 4HO^-$ $\mathcal{E} = +0,30$ V

Deci, $K_2Cr_2O_7$ este mai puternic oxidant în mediu acid

b. pH=0 $S + 2e^- + 2H^+ = SH_2$ $\mathcal{E}_{el} = +0,14$ V

pH=7 $S + 2e^- + H^+ = SH^-$ $\mathcal{E}_{el} = -0,32$ V

pH=14 $S + 2e^- = S^{2-}$ $\mathcal{E}_{el} = -0,50$ V

Deci, sulfurile alcaline ($Na_2S$) sînt mai puternic reducătoare decît $H_2S$.

Influenţa agenţilor complexanţi asupra valorii $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$

Introducerea în soluţie a unui agent complexant modifică mult valoarea $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$; pe de o parte scade concentraţia ionilor liberi, iar pe de altă parte se formează cupluri de ioni de tip nou: $- Ti^{4+} + e^- = Ti^{3+} -$ $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,10$ V ($H_2SO_4$ 1n) ; dacă se adaugă sol. $NH_4F$ 1n atunci:

$Ti^{4+} + 6F^- = \left[TiF_6\right]^{2-}$ şi $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = -0,36$ V; deci $Ti^{3+}$ devine mai reducător în prezenţa $NH_4F$.

- ionii $Mn^{3+}$ şi $Ce^{3+}$ au caracter puternic oxidant ; în prezenţa KCN ei au capacitatea de a complexa , potenţialele de electrod devenind negative :

| Cuplu | $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$(V) | Cuplu | $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$(V) |
|---|---|---|---|
| $Mn^{3+}/Mn^{2+}$ | +1,51 | $Ce^{3+}/Ce^{2+}$ | + 1,84 |
| $\left[Mn(CN)_6\right]^{3-}/\left[Mn(CN)_6\right]^{4-}$ | -0,244 | $\left[Ce(CN)_6\right]^{3-}/\left[Ce(CN)_6\right]^{4-}$ | -0,76 |

Deci, în prezenţa KCN ionii $Mn^{2+}$ şi $Ce^{2+}$ devin puternic reducători.

Viteza reacţiilor redox depinde de diferenţa dintre $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ natura reactanţilor, temperatură, gradul de modificare al structurii reactanţilor. Cînd în timpul reacţiei redox structura reactanţilor se modifică mult ( se formează sau se desfac legături $\sigma$ şi $\pi$ ) viteza de reacţie este mică. Cei mai buni reducători sînt acei la care, în timpul procesului de oxidare, nu au loc decît schimburi electronice :

| Reducători puternici | $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$(V) | Reducători slabi | $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$)V) |
|---|---|---|---|
| $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$ | + 0,15 | $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^-$ | + 1,52 |
| $S^{2-} \longrightarrow S^{\circ}$ | - 0,5 | $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$ | + 1,35 |

O reacţie redox începe a se desfăşura cînd diferenţa dintre potenţialele de electrod este pozitivă şi mai mare decît 0,2 - 0,4 V. Deci, ca şi în cazul pilelor, se calculează f.e.m.

$E = \mathcal{E}^{\circ}_{reducere} - \mathcal{E}^{\circ}_{oxidare}$ sau $E = \mathcal{E}^{\circ}_{f.oxidată} - \mathcal{E}^{\circ}_{f.redusă}$ sau $E = \mathcal{E}_{+} - \mathcal{E}_{-}$. Se ştie că $\mathcal{E}_{red.} = -\mathcal{E}_{ox.}$ ; în acest caz, $E = \mathcal{E}^{\circ}_{oxidare} + \mathcal{E}^{\circ}_{reducere}$.

Dacă se analizează valorile $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ ( tabel 7.2 ) pentru unele grupuri de cupluri, se pot trage o serie de concluzii :

- nici un oxidant nu poate oxida ionul $F^-$ ; fluorul se obţine numai prin oxidare electrochimică;
- ozonul se poate obţine şi prin metode chimice ( $F_2+H_2O$, $H_2S_2O_8+H_2O$ ) ;
- halogenii pot reacţiona între ei:

$5Cl_2+I_2+6H_2O = 10HCl+2HIO_3$ ; $E = 1,36 - 0,53 = 0,83$ V

- ionii $Fe^{3+}$ nu pot oxida ionii $Cl^-$ şi $Br^-$ ci numai $I^-$ :

$Fe^{3+}$.... $Cl^-$ $E = 0,77-1,36 = -0,59$ V - nu reacţionează

$Fe^{3+}$.... $I^-$ $E = 0,77-0,53 = +0,24$ V - reacţionează

- $HNO_2$ şi azotiţii sînt moderat reducători ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,94$ V ) şi moderat oxidanţi ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,99$ V );
- $H_2SO_3$ şi sulfiţii sînt slab oxidanţi ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,45$ V ) şi puternic reducători ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,33$ V) ;
- apa oxigenată, $H_2O_2$ - este, în mediu acid puternic oxidantă ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +1,77$ V ) şi slab reducătoare ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,68$ V); în mediu alcalin, ea este puternic reducătoare ( $\mathcal{E}_{el} = -0,076$ V ) şi moderat oxidantă ( $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +0,86$ V ) .

Deci, cunoscîndu-se valorile $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ şi factorii care pot influenţa aceste valori, avem posibilitatea de a înţelege şi a dirija sensul unei reacţii redox .

Exerciţii. Să se demonstreze că Fe în reacţia cu HCl la formează $FeCl_2$ şi nu $FeCl_3$.

$Fe + nHCl = FeCl_n + n/2 H_2$ ; $\begin{cases} FeCl_2 - E = 0,0 - (-0,44) = +0,44\,V \\ FeCl_3 - E = 0,0 - (-0,036) = +0,036\,V \end{cases}$

Se formează $FeCl_2$ căci E are valoare mai mare..

2. Să se determine dacă Ag reacţionează cu HCl la .

$E = \mathcal{E}_{+} - \mathcal{E}_{-} = 0,00 - 0,80 = -0,80$ V - nu reacţionează.

3. Să se determine sensul reacţiei : $H_2SO_3 + H_2O_2 =$

a. $H_2SO_3+H_2O_2=H_2SO_4+H_2O$ $(H^+)$ ; $E_1 = 1,77-0,33 = 1,44$ V; $E_1 > 0$

b. $H_2SO_3+2H_2O_2=S+3H_2O+2O_2$ $(H^+)$; $E_2 = 0,45-0,68 = -0,23$V ; $E_2 < 0$

Deci are loc prima reacţie.

# P A R T E A a II - a .

## CAP. 8. GENERALITATI ASUPRA CHIMIEI NEMETALELOR.

### 8. 1. Scurtă privire asupra clasificării elementelor.

Aşezarea electronilor în orbitalii atomici după principiile enunţate anterior, grupează elementele nu numai după structura stratului exterior ci şi după proprietăţile lor fizice şi chimice. Structura sistemului periodic modern este o consecinţă a corelaţiei dintre structura învelişului de electroni şi proprietăţile fizico-chimice ale elementelor .

Incă de la începutul secolului XIX s-a încercat o sistematizare a elementelor căci se observase că anumite grupe de elemente posedă proprietăţi asemănătoare . Astfel se pot cita următoarele sistematizări : triadele lui W. Dobereiner ( 1829 ,- Cl,Br,I ; S,Se,Te ; Li,Na,K ) , spirala telurică a lui B. Chancourtois (1862) , octavele lui J. Newlands(1864, H,Li,Be,B,C,N,O) .

Cea mai corectă sistematizare din secolul XIX a fost făcută de D.I.Mendeleev (1869-1871) . El a aşezat elementele în ordinea creşterii greutăţii atomice şi a observat, cu mici excepţii , că proprietăţile fizico-chimice ale multor elemente sînt funcţie de masa lor atomică. Mendeleev a dat legea periodicităţii : proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor, care se manifestă în proprietăţile substanţelor simple şi compuse pe care le alcătuiesc, sînt într-o dependenţă periodică de greutăţile lor atomice.-

Deoarece poziţia unor elemente din tabel, nu corespunde totdeauna cu proprietăţile lor Mendeleev a făcut nişte inversiuni de elemente (Ar-K, Te-I, Co-Ni ) şi a lăsat locuri goale pentru elemente necunoscute. Astfel el a prevăzut proprietăţile fizico-chimice ale unor elemente descoperite mai tîrziu :

- ekabor - Sc - asemănător borului
- ekasiliciu -Ge- asemănător siliciului
- ekaaluminiu - Ga - asemănător aluminiului

Ulterior au mai apărut şi alte sistematizări fără a avea totuşi valoarea clasificării date de Mendeleev.

Sistemul periodic dat de Mendeleev conţinea 9 grupe şi 7 perioade . Din cele 9 grupe , 7 erau formate din subgrupe principale şi subgrupe secundare .

In 1905 A. Werner a propus despărţirea grupelor secundare de grupele principale şi astfel a apărut forma lungă a sistemului periodic acceptată şi astăzi.

Un pas important în clasificarea elementelor l-a făcut în 1913 H.Moseley . Bazîndu-se pe cunoştinţele despre structura învelişului de electroni şi pe relaţia dată de el :

$$\sqrt{\nu} = b ( z - a )$$

Moseley a confirmat justeţea aranjării elementelor din tabel de către Mendeleev . Elm a arătat că ceea ce caracterizează un element este numărul atomic -Z- care este dat de sarcina nucleului şi reprezintă numărul de protoni din nucleu.

Elementele se înşiruie în mod natural în ordinea crescîndă a numărului atomic -Z-, formînd familii de elemente cu proprietăţi fizico-chimice asemănătoare. Proprietăţile elementelor depind de structura atomului şi variază în mod periodic cu numărul atomic.

Elementele prezintă două categorii de proprietăţi:

- proprietăţi aperiodice - numărul atomic ,masa atomică ( determinate de structura nucleului).
- proprietăţi periodice - unele proprietăţi fizice şi prorietăţi chimice ( determinate de structura învelişului de electroni) .

### 8.1.1. Periodicitatea proprietăţilor fizice.

Următoarele proprietăţi fizice manifestă periodicitate: volumul atomic , raza atomică, raza ionică, energia de ionizare , spectrele optice.

Volumul atomic al elementelor creşte şi scade periodic valori maxime avînd metalele alcaline şi valori minime elementele grupelor VIIIB-XB .

Razele atomice prezintă valori maxime la metalele alcaline şi valori minime la elementele tranziţionale din grupele VIII B - X B .

Energia de ionizare a primului electron are valori minime la metalele alcaline iar la gazele rare are valori maxime.

Pentru elementele din aceeaşi grupă energia de ionizare scade odată cu creşterea numărului atomic.

Spectrele optice ale elementelor din aceeaşi grupă au structură foarte asemănătoare ,deoarece depind de configuraţia electronică a atomilor.

8.1.2. Periodicitatea proprietăţilor chimice.

Periodicitatea proprietăţilor chimice se manifestă în caracterul lor electrochimic şi în valoarea valenţei.

Caracterul electrochimic e dat de capacitatea de a accepta electroni (ioni negativi) sau de a ceda electroni ( formînd ioni pozitivi).

In grupele principale ale sistemului periodic (grupele A ) caracterul electropozitiv (metalic) creşte odată cu masa atomică şi scade în perioadă odată cu creşterea numărului grupei.

Grupele B ale sistemului periodic conţin elemente numai cu caracter metalic.

Caracterul electronegativ al elementelor grupelor A scade odată cu creşterea masei atomice şi creşte în perioadă odată cu trecerea de la stînga la dreapta.

Deci elementele cele mai electropozitive se află în grupa I A (Rb,Cs) iar cele mai electronegative se află în grupa VII A ( F,Cl ) .

Valenţa .

Iniţial s-a considerat că valenţa unui element este egală cu numărul grupei din care face parte . Această regulă se verifică numai la oxizii şi fluorurile elementelor grupelor A , dar nu se verifică la hidrurile elementelor grupelor A. Apoi din grupa VIII numai Ru şi Os forma oxizi în care aceste elemente prezentau valenţa 8 - $RuO_4$ şi $OsO_4$ .

Astăzi , deoarece se operează mai ales cu noţiunea de stare de oxidare , se consideră că elementul care se combină cu alt element mai electronegativ are stare de oxidare pozitivă. In mod analog , elementul care se combină cu alt element mai electropozitiv decît el are stare de oxidare negativă.

De exemplu în LiH ,hidrogenul are stare de oxidare -I iar în HCl are stare de oxidare +I .

Pe baza acestei concepţii se consideră că :

- în combinaţiile cu elementele mai electronegative decît ele , stările de oxidare maxime ale elementelor sînt pozitive şi egale cu numărul grupei (regulă valabilă

pentru grupele A şi B )

- în combinaţiile cu elementele mai electropozitive decît ele , stările de oxidare maxime ale elementelor sînt negative şi egale cu diferenţa dintre cifra opt şi numărul grupei de care aparţine elementul .

Se ştie că hidrogenul are $X=2,1$ . Deci cu elementele grupelor I-III ba forma hidruri unde el va fi electronegativ. Cu elementele grupelor V-VII va forma hidruri în care el va fi electropozitiv . Deci formulele hidrurilor se calculează ţinînd seama de ambele reguli :

| Grupa | I A | II A | III A | IV A | V A | VI A | VII A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Hidrura | RH | $RH_2$ | $RH_3$ | $RH_4$ | $RH_3$ | $RH_2$ | RH |
| | LiH | $BeH_2$ | $BH_3$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $OH_2$ | FH |

Fluorul şi oxigenul sînt cele mai electronegative elemente; de aceea formulele fluorurilor şi oxizilor corespund primei reguli :

| Grupa | I A | II A | III A | IV A | V A | VI A | VII A |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fluorura | RF | $RF_2$ | $RF_3$ | $RF_4$ | $RF_5$ | $RF_6$ | $RF_7$ |
| | NaF | $MgF_2$ | $AlF_3$ | $SiF_4$ | $PF_5$ | $SF_6$ | $(IF_7)$ |
| Oxidul | $R_2O$ | RO | $R_2O_3$ | $RO_2$ | $R_2O_5$ | $RO_3$ | $R_2O_7$ |
| | $Na_2O$ | MgO | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $P_2O_5$ | $SO_3$ | $Cl_2O_7$ |

Caracterul bazic sau acid al oxizilor variază în acelaşi sens cu caracterul metalic sau nemetalic al elementului .

Caracterul bazic al unui oxid creşte odată cu coborîrea în grupă , deci cu creşterea caracterului metalic al elementului . Odată cu trecerea în perioadă de la stînga la dreapta deci odată cu creşterea numărului grupei , caracterul bazic al oxidului scade şi creşte caracterul acid .

In funcţie de orbitalul în care se aşează electronul distinctiv elementele se împart în 4 blocuri :

- blocul s , cu formula $ns^{1-2}$ ,ce cuprinde elementele grupelor I A şi II A ;

- blocul p , cu formula $ns^2np^{1-6}$ ,ce cuprinde elementele grupelor III A - VIII A ;

- blocul d , cu formula $(n-1)d^{1-10}ns^2$ , ce cuprinde cele trei serii de elemente tranziţionale ( seriile 3d ,4d şi 5d );

- blocul f , cu formula $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{1}ns^2$ ,ce cuprinde două grupe mari de cîte 14 elemente : lantanoide şi actinoide.

Grupele principale sau grupele A ale sistemului periodic cuprind elementele blocurilor s şi p .

8.2. Caracterizarea generală a elementelor din blocul p.

Elementele blocului p prezintă o mai slabă omogenitate faţă de elementele blocurilor s,d şi f ,căci cuprind elemente a căror valori ale electronegativităţii variază între limite mai largi: 1,5(Al) - 4,1 (F) .Acest bloc conţine elemente cu caracter nemetalic ,semimetalic şi metalic.In fiecare din grupe (cu excepţia grupei gazelor rare )există atît elemente cu caracter net nemetalic (B,C,N,...) cît şi metalic ( Tl,Pb,Bi,.)

Caracterul mai puţin omogen al acestor grupe se datoreşte mai multor factori :

- variaţia dimensiunilor atomice şi ionice,
- natura ultimului şi penultimului strat electronic,
- efectul "contracţiei d şi f ",
- particularităţile structurii cristaline,
- efectul perechii de electroni "inerţi" .

Aceşti factori au influenţă considerabilă asupra proprietăţilor fizice şi chimice ale acestor elemente ; de multe ori modificările unor proprietăţi la trecerea de la un element la altul se face în salturi.

8.2.1. Proprietăţile fizice ale elementelor de tip p.

După cum s-a mai amintit,proprietăţile acestor elemente se pot corela cu valorile razelor atomice,ionice precum şi cu structura ultimului şi penultimului strat electronic.

Din datele prezentate în tabelul 8.1 se observă că, în perioadele 4,5 şi 6 ,odată cu creşterea numărului atomic Z, mărimea razelor atomice prezintă salturi odată cu trecerea de la elementele grupei IIA la elementele grupei IIIA. Între

Tabelul 8.1

Valorile razelor atomice şi ionice pentru unele elemente p

| Per. | raze atomice Å | | | raze ionice Å | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | II A | III A | IV A | $E^{2+}$ | $E^{3+}$ | $E^{4+}$ |
| 2 | $_4Be$ 1,12 | $_5B$ 0,98 | $_6C$ 0,91 | Be 0,31 | B 0,20 | C 0,15 |
| 3 | $_{12}Mg$ 1,60 | $_{13}Al$ 1,43 | $_{14}Si$ 1,37 | Mg 0,65 | Al 0,50 | Si 0,41 |
| 4 | $_{20}Ca$ 1,97 | $_{31}Ga$ 1,41 | $_{32}Ge$ 1,40 | Ca 0,99 | Ga 0,62 | Ge 0,53 |
| 5 | $_{38}Sr$ 2,16 | $_{49}In$ 1,66 | $_{50}Sn$ 1,62 | | | |
| 6 | $_{56}Ba$ 2,22 | $_{81}Tl$ 1,71 | $_{82}Pb$ 1,75 | | | |

aceste elemente se intercalează cele trei serii de elemente tranziţionale ,precum şi lantanidele,în perioada 6 ; aceasta face ca electronii $ns^2np^1$ să fie ecranaţi faţă de sarcina nucleară de către electronii $(n-1)d^{10}$ sau $(n-2)f^{14}$ .In acest caz,sarcina nucleară efectivă- $Z_{ef}$ - este mult modificată. In acelaşi timp,

n=4 $_{20}Ca\,[Ar]\,4s^2$ $_{21}Sc$ ... $3d^{10}$..... $_{31}Ga\,[Ar]\,3d^{10}4s^24p^1$

n=5 $_{38}Sr\,[Kr]\,5s^2$ $_{39}Y$ ... $4d^{10}$..... $_{49}In\,[Kr]\,4d^{10}5s^25p^1$

n=6 $_{56}Ba\,[Xe]\,6s^2$ $_{57}La$ ..$5d^{10}4f^{14}$... $_{81}Tl\,[Xe]\,4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$

razele atomice sînt micşorate mai mult datorită fenomenului de contracţie "d" (contracţia dimensiunilor atomice de-alungul seriei elementelor tranziţionale ) şi "f" (contracţia lantanidelor). Astfel, dacă între $r_{Mg}$ şi $r_{Al}$ este o diferenţă de 0,17 Å ,între elementele gr. II A şi III A din perioadele 4,5 şi 6 această diferenţă este de aproximativ 0,50 Å. Din acelaşi motive ,între elementele perioadei n=3 ( Al,Si ) şi n=4 (Ga,Ge) ale aceloraşi grupe ,diferenţele dintre razele atomice sînt foarte mici ( efect de contracţie d ) .In cazul perechilor similare de elemente din grupele V A,VI A şi VII A ,aceste diferenţe devin mai mari. Acestea conduc la diferenţe în proprietăţile fizico-chimice ale elementelor corespunzătoare.

Ca şi în cazul elementelor s şi în acest bloc se păstrează "regula asemănării pe diagonală" : primul element al grupei seamănă în proprietăţi mai mult cu al doilea element al grupei din dreapta ,decît cu omologii lui. Această regulă se păstrează mai bine la grupele III A-V A. Deci, Be seamănă mai mult cu

Al decît cu Ga ; în mod asemănător B seamănă mai mult cu Si decît cu Al,amîndouă fiind nemetale.Aceasta face ca,în majoritatea grupelor A caracterele tipice ale grupei să fie dezvoltate de elementele perioadelor 4,5 şi 6 : Ga,In,Tl ; Ge,Sn,Pb ;As,Sb,Bi.

Elementele de tip p se află în toate stările de agregare:

- gaze monoatomice (He,Ne,Ar,...) şi gaze cu molecule diatomice ( $N_2$,$O_2$ ,$F_2$,$Cl_2$) ;
- lichide ( $Br_2$) ;
- solide : B,Tl,C, Pb,P,Bi,S,Te.

Elementele ce se găsesc în stare solidă cristalizează în următoarele tipuri de reţele :

- reţele atomice : $C_{diamant}$,Si,Ge,$Sn_{cenuşiu}$ ;
- reţele moleculare : $P_4$ , $As_4$ , $S_8$, ...;
- reţele metalice : Tl , $Sn_{alb}$ , Pb, Bi ;

Elementele cu caracter metalic din grupele III A - V A cristalizează în reţele compacte ,asemănătoare reţelelor metalice ,dar cu distanţe interatomice mai mari.Se presupune că în reţelele cristaline aceste elemente suferă ionizări parţiale, participînd cu ioni de tipul $Al^+$,$Tl^+$,$Pb^{2+}$ ; deci, numai o parte din electronii de valenţă p au fost cedaţi benzii de valenţă ,electronii $ns^2$ fiind localizaţi sub formă de <u>electroni inerţi</u>. Metalele tipice cristalizează în reţele compacte : cub centrat pe feţe, cub centrat intern şi hexagonal compact. Metalele p prezintă reţele cristaline deosebite. De exemplu, galiu cristalizează în sistemul rombic,la nodurile reţelei existînd molecule de $Ga_2$. $Sn_{alb}$ ( $Sn_\beta$ ) cristalizează în sistem patratic cu reţea mai puţin compactă decît reţelele metalice.Formele metalice ale As şi Sb precum şi Bi cristalizează în reţea hexagonal stratificată.

Unele elemente din blocul p ,care au mai mulţi electroni neîmperecheiaţi în stratul de valenţă,prezintă capacitatea de a forma stări alotropice.Una din principalele cauze ale alotropiei este realizarea,în diferite moduri,a legăturii covalente. Cele mai multe forme alotropice prezintă Sn,P,S,Se ; cîteva elemente din perioadele 4 şi 5 prezintă cel puţin două forme alotropice ,dintre care una cu caracter nemetalic şi una cu caracter metalic , Uneori alotropia poate fi generată de capacitatea unui element de a da mai multe tipuri de hibridizare ; de ex. carbonul în diamant este $sp^3$ hibridizat iar în grafit $sp^2$ hibridizat. Si şi Ge nu pot prezenta hibridizare $sp^2$ (stabilizarea se realizează prin hibridizare $sp^3$ ) şi în consecinţă,aceste elemente nu prezintă forme alotropice analoage grafitului. Se cunosc

două tipuri de **alotropie** : o **alotropie** datorată numărului diferit de atomi din **moleculă** ( $O_2$-$O_3$ , $S_8$-$S_n$ , $P_4$-$P_n$ ) şi o **alotropie** datorată **sistemului** diferit de cristalizare. ( tabelul 8.2 )

Tabelul 8.2.

Forme **alotropice** ale unor elemente de tip p

| Element | Forme **alotropice** |
|---|---|
| C | diamant-**sist.cubic** ; grafit-reţea hexag.stratif. |
| Si | reţea de diamant ,**sist.cubic** |
| Sn | $\alpha$Sn(Sn cenuşiu)-**sist.cubic** ; $\beta$Sn(Sn alb ) **sist.** patratic ; $\gamma$Sn-**sist.** ortorombic. |
| P | P alb- $P_4$-**sist.cubic** ; P roşu -$P_n$-polimer ; P violet = P metalic ($\alpha$P); P negru(P metalic $\beta$ ) **struct.** grafitică |
| As,Sb | $As_4$ şi $Sb_4$-**sist.cubic**; As metalic şi Sb metalic **sist.**romboedric izomorf cu Bi. |
| S | $S_\alpha$ -**sist.**rombic ($S_8$) ; $S_\beta$ -**sist.**monoclinic($S_8$) $S_\mu$ -polimer cu **structură** catenară ; $S_\gamma$ -**sist.** hexagonal; $S_\rho$ -**sist.**romboedric. |
| Se | $Se_8$(roşu)-**sist.**monoclinic; $Se_n$-polimer catenar; Se metalic = Se cenuşiu-**sist.**hexagonal izomorf cu Te ; Se sticlos -amorf. |

8.2.2. Proprietăţile chimice ale elementelor p .

Proprietăţile chimice ale acestor elemente sînt puternic dependente de poziţia acestora în sistemul periodic . Trecerea de la caracterul nemetalic la caracterul metalic nu se face brusc,o serie de elemente prezentînd caracter semimetalic (Ge,Sn,Sb,Se). Caracterele chimice ale elementelor de tip p se concretizează în următoarele proprietăţi :

- numărul şi stabilitatea diferitelor stări de oxidare ;
- tipuri de ioni simpli,compuşi şi complecşi ;
- tipuri de legături covalente $\sigma$ şi $\pi$ ;
- configuraţia moleculelor şi ionilor.

Tipul şi numărul orbitalilor din stratul de valenţă determină numărul de legături,tipul de legături $\pi$,numărul de coordinare, geometria moleculelor. Astfel,numai în cazul elementelor din perioada 2 se respectă regula octetului ,legăturile formate sînt de tip $\pi_{pp}$,iar moleculele au geometrii simple (liniare,triunghiulare,tetraedrice).În perioadele superioare , $n \geq 3$ , datorită apariţiei orbitalilor d în stratul de

valenţă,numărul posibil de covalenţe creşte pînă la cel indicat de numărul grupei,geometriile moleculelor fiind mai complicate.

Stări de oxidare şi număr de covalenţe format de elementele de tip p.

Numărul maxim de covalenţe pe care-le prezintă elementele perioadei n=2 este dat de numărul electronilor singulari din orbitalii stratului de valenţă.Deci,numărul de covalenţe este egal cu numărul grupei doar pentru elementele gr. $I_A$-$IV_A$; în cazul gr. $V_A$-$VII_A$ acestea sînt egale cu 8 minus numărul grupei : $BF_3$,$CF_4$,$NF_3$,$OF_2$,HF.

In cazul elementelor perioadelor superioare, n > 3 , datorită prezenţei orbitalilor d în stratul de valenţă,numărul de covalenţe creşte,datorită posibilităţii promovării electronilor din orbitalii s sau p în felul acesta numărul de covalenţe devine egal cu numărul grupei :$PF_5$,$AsF_5$,$SF_6$,$SeF_6$,$IF_7$.Tot în aceste perioade se constată că,în general, stările de oxidare stabile diferă între ele prin două unităţi.In acelaşi timp, odată cu creşterea numărului atomic Z,în grupă, stabilitatea stării maxime de oxidare scade.Acest fapt,se datoreşte în mare măsură,efectului de <u>pereche inertă</u> prezentată de electronii $ns^2$. Regula este valabilă mai ales pentru grupele $III_A$-$V_A$.

Tabelul 8.3.

Stări de oxidare prezentate de elementele n > 3

| gr.III A | gr.IV A | Gr. V A |
|---|---|---|
| Al +III<br>Ga,In,Tl +I, +III | Si +IV<br>Ge,Sn,Pb, +II,+IV | P +III,+V<br>As,Sb,Bi |

In cazul elementelor perioadei n=6 stările inferioare de oxidare sînt cele mai stabile : Tl( +I ),Pb(+II),Bi(+III).

Tipuri de ioni simpli.

Elementele de tip p formează cationi şi anioni simpli stabili numai în stare solidă.In soluţie apoasă aceşti ioni fie că se hidratează fie că hidrolizează.

<u>Cationi simpli liberi</u> nu se cunosc decît la elementele perioadelor n=5,6 şi în soluţii puternic acide : $Sn^{2+}$,$Pb^{2+}$,$Sb^{3+}$, $Bi^{3+}$. In soluţii neutre, datorită tendinţei de a forma legături covalente puternice E-O ,sărurile corespunzătoare hidrolizează puternic; uneori se formează cationi de tip special- $SbO^+$-stibil , $BiO^+$ -bismutil.

$SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$ ; $BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$

In cazul elementelor gr.$III_A$ ionii $M^{+3}$ se cunosc în soluţie apoasă sub formă hidratată : $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; în cazul acesta stabilizarea ionilor se face prin coordinare.

Anioni simpli şi stabili în soluţie apoasă nu formează decît halogenii ( $F^-, Cl^-, Br^-, I^-$), Anionii $O^{2-}, N^{3-}, C^{4-}$ nu se cunosc decît în compuşi în stare solidă ,în soluţie apoasă hidrolizînd :

| | | |
|---|---|---|
| $C^{4-}$ | $Al_4C_3, Be_2C$-carburi | $C^{4-} + 4H_2O = CH_4 + 4HO^-$ |
| $C_2^{2-}$ | $CaC_2$, $Na_2C_2$-acetiluri | $C_2^{2-} + 2H_2O = C_2H_2 + 2HO^-$ |
| $N^{3-}$ | $Mg_3N_2, AlN$ - nitruri | $N^{3-} + 3H_2O = NH_3 + 3HO^-$ |
| $O^{2-}$ | $CaO, Na_2O$ -oxizi | $O^{2-} + H_2O = 2HO^-$ |

Tipuri de molecule formate de elementele de tip p.

Elementele perioadei n=2 posedă în stratul de valenţă doar 4 orbitali atomici:un orbital de tip s şi trei orbitali de tip p. Din această cauză,doar în cazul acestor elemente se respectă regula octetului ,formîndu-se maxim 4 covalenţe :$CH_4$, $CX_4$.Numărul de coordinaţie maxim,faţă de F şi O va fi tot 4: $[B(OH)_4]^-$ , $BF_4^-$,iar legăturile formate vor fi de tip $\pi_{pp}$ $C_2H_4, C_2H_2$ ,$CO_2$,NO,etc. Geometria moleculelor va fi determinată de tipurile de hibridizare suferite de atomul generatorde moleculă :

- structură liniară - hibrid. sp - $C_2H_2$, $CO_2$.
- structură triungh. - " $sp^2$ - $BF_3, C_2H_4, H_2CO_3, NO_2$.
- structură tetraedr.- " $sp^3$ - $CH_4, CX_4, NH_3, H_2O$ .

Elementele perioadelor $n \geq 3$ prezintă în stratul de valenţă ,pe lîngă orbitali de tip s şi p ,şi 5 orbitali de tip d. Aceasta face ca atomul generator de moleculă să poată suferi tipuri superioare de hibridizare ($sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^3$ ) deci,să formeze molecule cu geometrii superioare.In cazul elementelor acestor perioade ,importanţa şi stabilitatea structurii tetraedrice scade. In acelaşi timp, în execompuşi,tipurile de legături sînt $\pi_{pd}$ ($H_3PO_4, H_2SO_4, HClO_4$).Tot din acelaşi motiv, numărul de coordinare faţă de F,Cl,O, creşte,pe măsură creşterii numărului atomic Z (în grupă). Deoarece fluorul are volumul atomic mai mic,el va genera ioni complecşi cu numărul de coordinare cel mai mare.

Geometria diferiţilor compuşi este determinată de volu-

mele atomice ale generatorului de moleculă şi ale partenerilor ($A_m B_n$) sau, de raportul razelor ionice $r_c/r_a$ :

Se ştie că pentru : $r_c/r_a$ = 0,225 - 0,414 n.c. = 4

= 0,414 - 0,732 n.c. = 6

Calculîndu-se acest raport pentru diferiţi oxocompuşi se poate demonstra geometria acestora.

Elementele perioadelor n=3 şi n=4 prezintă n.c.$_{(F)}$=4 şi 6 şi n.c.$_{(O)}$= 4 : $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$, $SF_6$, Anionii $EO_4^{2-}$ ;

$r_{O^{2-}}$ =1,4 Å ; $r_{F^-}$ = 1,36 Å ; $r_{Cl^-}$ = 1,81 Å

$r_{Si}/r_O$ = 0,39/1,40 = 0,28 n.c. =4 - $Si(OH)_4$

$r_P/r_O$ = 0,34/1,40 = 0,24 n.c. = 4 - $H_3PO_4$

Elementele perioadei n=5 (Sn,Sb,Te,I ) au volume atomice mai mari şi nu mai pot realiza legături $\pi$ ; ele vor coordina mai mulţi ioni $F^-$ sau $HO^-$ , n.c. ajungînd pînă la 6. Iodul, ar trebui să coordineze 7 ioni $HO^-$ şi să formeze o moleculă de tip $AB_7$ ($sp^3d^3$) cu geometrie de dipiramidă pentagonală. In planul ecuatorial, în care $\sphericalangle$ BAB =72° se pot aranja 7 ioni $F^-$ dar nu 7 ioni $HO^-$ care au volum mai mare. In consecinţă, iodul poate forma $IF_7$ ,însă oxoacidul corespunzător are formă $IO(OH)_5$ cu geometrie octaedrică ($sp^3d^2$):

$r_{Sn}/r_O$ = 0,74/1,40 = 0,53 n.c. = 6 - $H_2[Sn(OH)_6]$

$r_{Sn}/r_{Cl}$ = 0,74/1,81 = 0,41 n.c. = 6 - $H_2[SnCl_6]$

$r_{Sb}/r_O$ = 0,62/1,40 = 0,44 n.c. = 6 - $H[Sb(OH)_6]$

In concluzie, în blocul de elemente p, odată cu creşterea numărului atomic Z, în fiecare grupă, numerele de coordinare faţă de fluor şi oxigen cresc, trecîndu-se de la geometrie tetraedrică la geometrie octaedrică şi de dipiramidă pentagonală (tabelul 8.4)

Tabelul 8.4.
Tipuri de molecule şi ioni formate de elementele p

| Per | n.c. P | n.c. O | $III_A$ | $IV_A$ | $V_A$ | $VI_A$ | $VII_A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 6 | 4 | $[AlF_6]^{3-}$ | $[SiF_6]^{2-}$ | $PF_5$ | $SF_6$ | |
| | | | $[Al(OH)_4]^-$ | $Si(OH)_4$ | $H_3PO_4$ | $H_2SO_4$ | $HClO_4$ |
| 4 | 6 | 4 | $[GaX_6]^{3-}$ | $[GeF_6]^{2-}$ | $H_3AsO_4$ | $SeF_6$ | |
| | | | | | | $H_2SeO_4$ | - |

Tabelul 8.4(continuare)

| | | | $IV_A$ | $V_A$ | $VI_A$ | $VII_A$ | $VIII_A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 6 | 6 | $[SnCl_6]^{2-}$ | $[SbF_6]^-$ | $TeF_6$ | $IF_7$ | $XeF_6$ |
| | | | $[Sn(OH)_6]^{2-}$ | $[Sb(OH)_6]^-$ | $Te(OH)_6$ | $IO(OH)_5$ | $XeO_6^{6-}$ |
| 6 | 8 | 6,8 | $[PbF_8]^{4-}$ | $[BiF_8]^{3-}$ | | | |

### 8.2.3. Proprietăţile unor combinaţii formate de elementele de tip p.

Proprietăţile chimice prezentate de combinaţiile elementelor de tip p reflectă caracterul acestora - nemetalic sau metalic. Astfel elementele cu caracter metalic formează oxizi bazici cărora le corespund hidroxizi: $Tl_2O$-TlOH , PbO-$Pb(OH)_2$. Elementele nemetalice prezintă oxizi acizi (anhidride) cărora le corespund oxoacizi : $N_2O_5$-$HNO_3$ , $P_4O_{10}$-$H_3PO_4$ ,). Proprietăţile hidrurilor sînt deasemenea dependente de poziţia elementului în grupă şi perioadă.

**Proprietăţile hidrurilor.**

Hidrurile formate de elementele gr. $IV_A$-$VII_A$ sînt combinaţii covalente, volatile , ale căror proprietăţi variază regulat odată cu creşterea numărului atomic Z. (Tabelul 8.5.)

Tabelul 8.5.

Proprietăţile hidrurilor formate de elementele p

| $V_A$ | $K_1$ | $E^0_{EH_3}$ | $VI_A$ | $K_1$ | $E^0_{EH_2}$ | $VII_A$ | K | $E^0_{EH}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | $4.10^{-5}$ | -1,3 | $OH_2$ | $1.10^{-16}$ | +1,23 | HF | $6,7.10^{-4}$ | +2,8 |
| $PH_3$ | | +0,06 | $SH_2$ | $9,8.10^{-8}$ | +0,14 | HCl | tare | +1,36 |
| $AsH_3$ | | -0,6 | $SeH_2$ | $1,7.10^{-4}$ | -0,4 | HBr | tare | +1,08 |
| $SbH_3$ | | -0,5 | $TeH_2$ | $2,3.10^{-3}$ | -0,72 | HI | tare | +0,53 |
| $BiH_3$ | | -0,8 | | | | | | |

Din datele mai sus menţionate se pot trage următoarele concluzii :

- în grupe, pe măsura creşterii valorii Z, creşte aciditatea, caracterul reducător şi scade stabilitatea termică;
- în perioade , pe măsura creşterii valorii Z, creşte caracterul acid al hidrurii, creşte stabilitatea termică şi scade ca-

racterul reducător. Astfel cele mai stabile hidrări sînt acele formate de elementele perioadei n=2 ($CH_4$,$NH_3$,$H_2O$) iar cele mai nestabile sînt formate de elementele perioadelor n=5 şi 6($SnH_4$, $PbH_4$,$BiH_3$).Cei mai utilizaţi reducători sînt :$PH_3$,$SH_2$,HBr,HI.

Preprietăţile compuşilor cu hidrogenul şi oxigenul formaţi de elementele de tip p.

Legătura E–O trece de la caracter ionic la caracter covalent pe măsura ce creşte valoarea Z în perioade; în grupe, pe măsura creşterii valorii Z ,caracterul acestei legături devine din ce în ce mai ionic. Deci, în grupe,pe măsura ce Z creşte , compuşii cu oxigenul şi hidogenul tec de la caracter acid la caracter amfoter şi apoi la caracter bazic.In perioade,pe măsură ce creşte valoarea Z, caracterul acestor compuşi trece de la cel acid slab ($H_3BO_3$), amfoter ( $Al(OH)_3$,$Ga(OH)_3$) la cel de acid tare ( $HClO_3$,$HClO_4$,$HIO_3$).

In general,aceşti compuşi se pot clasifica astfel :

1. $E(OH)_m \sim H_nEO_n$ -acizi f.slabi - $10^{-11} < K < 10^{-8}$ $H_3BO_3$,$H_4SiO_4$,$H_3AsO_3$,$Te(OH)_6$ ;
2. $EO(OH)_m \sim H_nEO_{n+1}$ -acizi slabi $10^{-7} < K < 10^{-4}$ $H_2CO_3$,$HNO_2$,$H_2TeO_3$ ; -acizi tării mij. $10^{-3} < K < 10^{-2}$ $H_3PO_4$,$H_3AsO_4$,$H_2SO_3$, $IO(OH)_5$
3. $EO_2(OH)_m \sim H_nEO_{n+2}$ - acizi tari : $HNO_3$,$H_2SO_4$,$H_2SeO_4$
4. $EO_3(OH)_n \sim H_nEO_{n+3}$ - acizi f. tari : $HClO_4$

Incazul cînd un element formează combinaţii de acest tip la două stări de oxidare (Tl,Sn,As,Sb,),compuşii stării inferioare de oxidare prezintă caracter mai alcalin (TlOH- bază tare ) iar cei corespunzători stării de oxidare superioare ,prezintă caracter mai acid ( $Sn(OH)_4 \equiv H_2SnO_3$ ).

Elementele perioadei n=2 formează oxiacizi cu n.c.o= =3. Datorită structurii stratului de valenţă, B,C,N nu pot forma acizi decît cu structura $H_3BO_3$,$H_2CO_3$ şi $HNO_3$,elementul generator de moleculă prezentînd hibridizare $sp^2$.

Elementele perioadelor n= 3,4 formează compuşi cu n.c.o= 4,cu structură tetraedrică ($sp^3$ sau $spd^2$) :$H_2SO_4$, $H_3PO_4$,$HClO_4$. In seria acizilor $H_4SiO_4$,$H_3PO_4$,$H_2SO_4$,$HClO_4$, aciditatea şi caracterul oxidant creşte pe măsura creşterii valorii Z a atomului central.In acelaşi sens creşte şi

aciditatea şi caracterul oxidant al seriei $H_3PO_3$, $H_2SO_3$, $HClO_2$. In perioada n=4 stabilitatea ionilor scade în ordinea $GeO_4^{4-}$ > $AsO_4^{3-}$ > $SeO_4^{2-}$ şi în acelaşi sens creşte caracterul oxidant al oxoacizilor. Inexistenţa acidului perbromic, $HBrO_4$, se explică prin marea sa nestabilitate.

Elementele perioadelor n=5şi6, datorită razelor atomice mai mari, formează hidroxoacizi : $H_2[Sn(OH)_6]$, $H[Sb(OH)_6]$ $Te(OH)_6$, $IO(OH)_5$. In această serie se trece de la compus amfoter (Sn) la oxoacid de tărie mijlocie (I). In cazul elementelor perioadei 6 compuşii au caracter bazic. Hidroxoacizii formaţi de Sn, Sb, Te şi I au structură octaedrică ($sp^3d^2$).

Tabel Constante de ionizare ($K_1$) şi potenţiale de oxidoreducere ($\mathcal{E}^\circ_{el}$)$H^+$ în mediu acid pentru unele specii ale elementelor de tip p

| Grupa perioada | IV $\mathcal{E}^\circ_{el}$ | V $\mathcal{E}^\circ_{el}$ $E^V/E^{III}$ $(H^+)$ | VI $\mathcal{E}^\circ_{el}$ $V(H^+)$ | VII $\mathcal{E}^\circ_{el}$ $E^{VII}/E^V$ |
|---|---|---|---|---|
| n=2 | $H_2CO_3$ $K_1=4,65.10^{-2}$ | $HNO_3$ ac.tare $\mathcal{E}^\circ$ = + 0,94 | - - | - - |
| n=3 | $H_4SiO_4$ $K_1=1.10^{-10}$ | $H_3PO_4$ $K_1=7,5.10^{-3}$ $\mathcal{E}^\circ$ = -0,28 | $H_2SO_4$ ac.tare $\mathcal{E}^\circ$ = +0,33 | $HClO_4$ ac.tare $\mathcal{E}^\circ_{el}$ =+ 1,19 |
| n=4 | $Ge(OH)_4$ $K_1=3.10^{-9}$ | $H_3AsO_4$ $K_1=4,45.10^{-3}$ $\mathcal{E}^\circ$= +0,56 | $H_2SeO_4$ ac.tare $\mathcal{E}^\circ$= +1,15 | - |
| n=5 | $H_2[Sn(OH)_6]$ | $H[Sb(OH)_6]$ $K_1$= $1.10^{-11}$ $\mathcal{E}^\circ$ = +0,69 | $Te(OH)_6$ $K_1=2.10^{-8}$ $\mathcal{E}^\circ$= +1,02 | $IO(OH)_5$ $K_1=2,8.10^{-2}$ $\mathcal{E}^\circ$= +1,6 |

## Cap.9 METODE GENERALE DE OBȚINERE A NEMETALELOR

În funcție de modul cum se găsesc în natură, nemetalele se obțin prin metode de oxidare sau de reducere. Deoarece unele nemetale se găsesc și în stare liberă, metodele de obținere se pot clasifica în:

- metode fizice de obținere a nemetalelor și
- metode chimice de obținere a nemetalelor.

### 9.1. Starea naturală a nemetalelor

În stare liberă se găsesc următoarele nemetale: oxigenul, azotul, gazele rare, carbonul și sulful. Aerul atmosferic conține azot (78,09 % în volume), oxigen (20,95% volume) și gaze rare (cca 1% volume); dintre gazele rare argonul se află în cantitatea cea mai mare (0,93% volume).

În stare combinată nemetalele se găsesc în minerale sub formă de compuși, în care nemetalul respectiv este fie la o stare de oxidare negativă fie pozitivă.

În stări de oxidare negativă se găsesc elementele grupei a VII-a (halogenii) și elementele grupei a VI-a, de exemplu:

- halogenuri: NaCl (sare gemă), KCl (silvina), $MgCl_2 . KCl . 6 H_2O$ (carnalită), NaI, $MgBr_2$;
- sulfuri: PbS (galena), ZnS(blenda), $FeS_2$(pirita), $CuFeS_2$ (calcopirita);
- seleniuri și telururi : $Ag_2Se$ (raumannita), AgTe (hessita), $AuAgTe_4$( silvanita).

În stare de oxidare pozitivă se găsesc : hidrogenul (apa) elementele grupelor a V-a, IV-a și a III-a.

Elementele grupei a V-a : $NaNO_3$(salpetru de Chile), $KNO_3$ (salpetru de India), $Ca_5\left[(PO_4)_3X\right]$(apatita), $As_2S_3$(aurpigmentul), $Sb_2S_3$(stibina), $Bi_2S_3$(bismutina).

Elementele grupei a IV-a : diferiți carbonați (ce nu sînt utilizați la obținere de carbon) $SiO_2$ (cuarț, nisip etc.) diferiți silicați.

Elementele grupei a III-a: $H_3BO_3$(acidul boric), $Na_2B_4O_7 . 4H_2O$ (kernitul) ,$CaB_4O_7 . 4 H_2O$ (borocalcita).

În natură, majoritatea nemetalelor se găsesc sub formă de combinații, puține dintre ele aflîndu-se în stare liberă (nativă). Combinațiile elementelor existente în natură sînt în

stare mai mult sau mai puţin pură şi ele se numesc minerale. Intr-un zăcămînt se găsesc de obicei amestecuri de minerale (minereuri) dintre care unul sau mai multe sînt minerale utile, restul constituind ganga sau sterilul.

In vederea obţinerii unui element dintr-un minereu se procedează la o serie de operaţii tehnologice: prepararea termică etc.

Prepararea mecanică urmăreşte obţinerea unor concentrate, de dimensiuni potrivite, cu conţinut cît mai ridicat de substanţe utile. Ea include o serie de operaţii ca: sfărîmarea, clasarea volumetrică şi gravimetrică, flotaţia etc.

Prepararea termică urmăreşte obţinerea unor forme a minereurilor cît mai uşor de prelucrat. Ea constă din operaţii ca: uscarea, prăjirea (de exemplu: transformarea sulfurilor în oxizi), disocierea termică (calcinarea carbonaţilor, oxizilor superiori, a unor sulfuri), aglomerarea prin sinterizare.

## 9.2. Metode fizice de obţinere a nemetalelor

Elementele ce se găsesc în stare nativă se exploatează direct din zăcăminte, după cum se trece, după caz, la purificarea lor.

Carbonul se extrage din zăcămintele naturale sub formă de cărbuni de pămînt, grafit, diamant.

Sulful se extrage din zăcăminte prin mai multe procedee:

- procedeul calcheronilor ce prevede extracţia directă, după care se trece la topirea minereului în cuptoare cu vatră înclinată, ce permite curgerea şi colectarea sulfului topit şi purificat;

- procedeul Lenfant constă în tratarea minereurilor de sulf, în autoclave, cu vapori de apă la presiune de 4 atm.;

- procedeul Frash (procedeul sondelor) permite extragerea sulfului din zăcăminte ce se află la 150-200 m adîncime; cu ajutorul unor sonde speciale, prin care se injectează aburi supraîncălziţi şi aer cald sub presiune, Sulful topit este adus la suprafaţă după cum este răcit.

Nemetalele gazoase ce se găsec în aerul atmosferic ($N_2$, $O_2$, gaze rare) se separă prin distilarea fracţionată a aerului lichid; datorită diferenţei dintre punctele de fierbere ale gazelor din aer, se poate face o bună separare.

| Element | $N_2$ | $O_2$ | He | Ne | Ar | Kr | Xe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| p.f. °C | -195,8 | -183,3 | -268,9 | -246 | -185,6 | -152,9 | -107,1 |

Aerul atmosferic comprimat la 50 atm şi răcit la -170°C se introduce într-o coloană de fracţionare; se face o detentă de la 50 atm la 5 atm cînd se răceşte la - 196°C. La baza coloanei de distilare se adună aer lichefiat bogat în oxigen, iar la partea superioară se ridică azot şi gaze rare care suferă o nouă detentă de la 5 atm la 1 atm. Fracţiunea gazoasă părăseşte coloana pe la partea superioară. Lichidul rămas curge în jos şi se îmbogăţeşte continuu în oxigen lichid. La baza coloanei oxigenul lichid este de puritate 98%.

In vederea obţinerii gazelor rare se utilizează atît fracţiunea din aer ce nu s-a lichefiat (conţine He şi Ne), cît şi oxigenul lichid ce conţine Ar, Kr, Xe.

Pentru a se separa heliul de neon, fracţiunea gazoasă se lichefiază la temperatura hidrogenului lichid ($p.f._{H_2}$ =-252,8°C) după care se face distilare fracţionată repetată. Separarea acestor gaze se mai realizează şi prin adsorbţie selectivă pe cărbune activ; heliul nu se adsoarbe pe cînd neonul este adsorbit. La încălzirea cărbunelui activ neonul se desoarbe.

In vederea obţinerii Ar, Kr, Xe se repetă distilarea fracţionată a oxigenului lichid şi se obţine un concentrat de gaze rare. Oxigenul şi urmele de azot sînt reţinute cu Mg metalic şi Ca metalic. Se obţine un amestec de Ar, Kr , Xe care, pentru separare, se procedează fie la noi fracţionări, fie la adsorbţie selectivă pe cărbune activ. Adsorbţia pe cărbune activ se face în ordinea Xe, Kr, Ar, iar desorbţia are loc în sens invers.

### 9.3. Metode chimice de obţinere a nemetalelor

După cum s-a mai amintit nemetalele se obţin prin procese de oxidare sau de reducere. In funcţie de modul de realizare a acestor procese metodele de obţinere se clasifică astfel:

- metoda descompunerii termice;
- metoda reducerii şi oxidării chimice;
- metoda reducerii şi oxidării electrochimice.

Separarea elementelor din combinaţii se realizează după o metodă sau alta în funcţie de o serie de proprietăţi fizico-chimice ca potenţialul de electrod, entalpia de formare a oxizilor etc.

Stabilitatea stării de ion ($E^{n+}$ sau $E^{n-}$) sau a stării de element $E^{o}$ este direct corelată cu valorile potenţialelor standard de electrod ( $\mathcal{E}^{o}_{el}$ ) şi a entalpiilor de formare a oxizilor ( $\Delta H_{form}$)

Tabel 9.1. Potenţiale redox standard

| $E^{n+}/E^{o}$ | $\mathcal{E}^{o}_{el}$ (V) | $E^{n+}/E^{o}$ | $\mathcal{E}^{o}_{el}$(V) | $E^{n+}/E^{o}$ | $\mathcal{E}^{o}_{el}$(V) |
|---|---|---|---|---|---|
| $Li^{+}/Li$ | -3,07 | $Mn^{2+}/Mn^{o}$ | -1,05 | $PO_4^{3-}/P^{o}$ | -0,41 |
| $Ca^{2+}/Ca$ | -2,87 | $BO_3^{-}/B^{o}$ | -0,87 | $Ni^{2+}/Ni$ | -0,25 |
| $Na^{+}/Na$ | -2,71 | $SiO_2/Si$ | -0,86 | $Sn^{2+}/Sn$ | -0,136 |
| $Mg^{2+}/Mg$ | -2,37 | $Cr^{3+}/Cr$ | -0,74 | $Fe^{3+}/Fe$ | -0,036 |
| $Al^{3+}/Al$ | -1,66 | $Fe^{2+}/Fe$ | -0,44 | $2H^{+}/H_2$ | 0,00 |

| $E^{n+}/E^{o}$ | $\mathcal{E}^{o}_{el}$(V) | $E^{o}/E^{n-}$ | $\mathcal{E}^{o}_{el}$ (V) |
|---|---|---|---|
| $Sb^{3+}/Sb$ | +0,20 | | |
| $Cu^{2+}/Cu$ | +0,34 | $F_2/2F^{-}$ | +2,85 |
| $Ag^{+}/Ag$ | +0,799 | $O_3/O_2+H_2O$ | +2,07 |
| $Hg^{2+}/Hg$ | +0,80 | $Cl_2/2Cl^{-}$ | +1,36 |
| $Pd^{2+}/Pd$ | +0,987 | $O_2/H_2O$ | +1,23 |
| $Pt^{2+}/Pt$ | +1,2 | $Br_2/2Br^{-}$ | +1,08 |
| $Au^{3+}/Au$ | +1,50 | $I_2/2I^{-}$ | +0,53 |
| $Au^{+}/Au$ | +1,68 | | |

Tabel 9.2. Călduri de formare standard pentru diferiți oxizi $\Delta H^{o}_{form}$ kcal/mol $O_2$

| Oxid | $-\Delta H_f$ | Oxid | $-\Delta H_f$ | Oxid | $-\Delta H_f$ |
|---|---|---|---|---|---|
| CaO | 303,4 | $CO_2$ | 188 | CoO | 77,8 |
| MgO | 287,6 | $Cr_2O_3$ | 181,3 | NiO | 52,8 |
| $Al_2O_3$ | 266,4 | $P_4O_{10}$ | 144 | PdO | 45,8 |
| $TiO_2$ | 247,8 | $H_2O$ | 137,6 | HgO | 43,2 |
| $SiO_2$ | 203,4 | $Fe_2O_3$ | 132 | $Ag_2O$ | 14,4 |
| $B_2O_3$ | 201,4 | $As_2O_5$ | 92 | $Au_2O_3$ | 0,6 |
| | | $Sb_2O_3$ | 87,2 | | |

Dacă se corelează datele expuse în tabelele 9.1 și 9.2 cu diferitele metode de obținere a elementelor se trage concluzia că reducerea $E^{n+} + ne^- = E^o$ și oxidarea $E^{n-} = E^o + n\,e^-$ se realizează în următoarele condiții:

a) Cînd $\mathcal{E}^o_{el}$ e mai negativ decît -1,5 V reducerea ionului $E^{n+}$ nu se poate realiza decît pe cale electrochimică. Astfel se obțin cele mai active elemente - metalele grupelor I-A și II A precum și Al.

b) Cînd $\mathcal{E}^o_{el}$ este cuprins între -1,5 V și-0,75V reducerea ionului $E^{n+}$ se poate realiza cu ajutorul metalelor mai active (reducere metalotermică) a căror oxizi au $\Delta H^o_{form}$ mai negativă decît $\Delta H^o_{form}$ a oxidului elementului de obținut. In acest caz se folosesc drept reducători metale ca Na,Ca,Mg,Al, și se obțin elemente ca: Mn, Fe, Cr, Si , B .

c) Cînd $\mathcal{E}^o_{el}$ este cuprins între - 0,75 V și +0,34 se folosește reducerea cu carbon sau cu hidrogen. In acest caz se reduc ușor acei oxizi care au $\Delta H_{formare}$ mai mică sau egală cu $\Delta H_{form,\ H_2O}$ sau $\Delta H^o_{form\ CO_2}$. Astfel, se pot obține P, As, Sb, Fe, Cu.

d) Cînd $\mathcal{E}^o_{el}$ are valori pozitive și mai mari decît +0,34 V starea de atom ($E^o$) devine mai stabilă decît starea de ion; în acest caz elementele se pot obține prin simplă descompunere termică a combinațiilor lor; astfel, se pot obține unele metale nobile Ag, Hg, Au, Pt.

e - Oxidarea formei $E^{n-}$ la $E^{0}$ se realizează în mod asemănător (electrochimic, cu elemente sau combinaţii) în funcţie de valoarea $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$. Cu cît valoarea acestuia este mai mare cu atît oxidarea are loc mai greu, starea de ion fiind mai stabilă decît starea de atom. Astfel fluorul se obţine numai prin oxidare electrochimică; clorul şi oxigenul se obţin prin oxidare atît electrochimică cît şi chimică, iar bromul şi iodul se pot obţine prin oxidare chimică.

### 9.3.1. Metode descompunerii termice

In industrie această metodă este folosită mai ales pentru obţinerea unor metale nobile şi pentru purificarea unor metale tranziţionale (Ti, Zr,Hf, V, Nb ) sau nemetale ca Si şi B.

In laborator, se obţin în cantităţi mici oxigenul şi azotul. In vederea obţinerii diferitelor elemente se utilizează descompunerea halogenilor, oxizilor, diferitelor săruri ale acizilor oxigenaţi. Condiţia necesară cerută de metodă este ca elementele componente să formeze faze distincte, iar prin scăderea temperaturii viteza de recombinare să fie mică.

Oxigenul se obţine prin descompunerea termică a oxizilor şi a sărurilor unor acizi oxigenaţi. Vor disocia uşor acei oxizi ce au $\Delta H_{form}$ mic, şi la acele temperaturi la care presiunea parţială a oxigenului ($p_{O_2}$) este mai mică decît 0,2 atm - $p_{O_2} < 0{,}2$ atm sau $p_{O_2} < 160$ torr (în aer - 80% $N_2$ şi 20% $O_2$, presiunea parţială a oxigenului este aproximativ egală cu 0,2 atm sau 160 torr).

De exemplu, se ştie că $2HgO \xrightarrow{480^{\circ}} 2Hg + O_2$

| Hg O | $t^{\circ}C$ | 300 | 400 | 480 | 500 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{form} = -48{,}2 Kcal/mol O_2$ | $p_{O_2}$ | 10 | 77 | 760 | 800 |

$2Ag_2O = 4Ag + O_2 - 182^{\circ}C$ ; $2PbO_2 = 2PbO + O_2 - 530\text{-}550^{\circ}C$

$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2 - 400^{\circ}C$ ; $2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$; $150^{\circ}$ cu $MnO_2$ catalizator.

Siliciul şi borul se purtfică prin descompunerea termică a iodurilor (metoda Van Arkel-de Boer):

$$SiI_4 \overset{(Ta)}{\rightleftharpoons} Si + 2I_2 \; ; \quad 2BI_3 \overset{(W)}{\rightleftharpoons} 2B + 3I_2$$

Formarea iodurilor au loc la 6-800°C , iar disocierea lor la temperaturi de 1200 - 1800°. Elementul se depune pe un

filament de W sau Ta .

### 9.3.2. Metoda reducerii şi oxidării chimice

In vederea obţinerii diferitelor elemente această metodă se realizează atît pe cale uscată cît şi pe cale umedă. Reducerile şi oxidările chimice se realizează fie cu elemente (metale sau nemetale) fie cu combinaţii.

**Metoda reducerii chimice**

După cum s-a mai amintit reducerile chimice se pot realiza cu metale, carbon şi hidrogen.

**Reducerea metalotermică** utilizează metale a căror oxizi au $\Delta H^{o}_{form}$ mai negative decît $\Delta H^{o}_{form}$ a oxidului elementului de obţinut. Astfel se obţin Si şi B prin reducerea cu Al sau Mg.

**Reducerea cu carbon** se realizează endoterm cînd oxidul are $\Delta H^{o}_{form} > 82$ Kcal/mol $O_2$. Din tabelul 9.2 se observă că $As_2O_3$ şi $Sb_2O_3$ se reduc uşor cu cărbune pe cînd $P_4O_{10}$ se reduce greu (1500°C).

**Reducerea cu hidrogen** se realizează exoterm cînd $\Delta H^{o}_{form}$ a oxidului este mai mică decît 103,8 Kcal/mol $O_2$ (obţinere de metale ) - Fe, CO, Cu ).

Prin reducere chimică se obţin acele nemetale care se găsesc în stări de oxidare pozitive în combinaţiile lor: $H_2$, elementele grupelor a V-a şi a IV-a.

**Obţinerea $H_2$** - Hidrogenul se obţine prin reducerea ionului $H^+$ din apă, acizi sau soluţii apoase alcaline:

$$3Fe + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2 \quad - 8\text{-}900^{o} - \text{industrie}$$

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \quad - 1200^{o} - \text{industrie}$$
$$\hookrightarrow \text{conversie}$$

$$2Na + 2\,H_2O = 2NaOH + H_2 \;;\; 2NaHgn + 2H_2O = 2n\,Hg + 2NaOH + H_2$$

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O \;;\; Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\left[Zn(OH)_4\right] + H_2$$

**Fosforul, arsenul şi stibiul** se obţin prin reducerea compuşilor lor cu cărbune:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4O_{10}\;;\; P_4O_{10} + 10\,C = P_4 + 10\,CO \quad (2000^{o}C)$$

$$As_2S_3,\ Sb_2S_3 + 9/2\ O_2 = Sb_2O_3 + 3SO_2\;;\; Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO \quad (6\text{-}700^{o}C)$$

**Siliciul şi borul** se obţin prin reducerea oxizilor cu metale (Al, Mg).

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO \;;\; B_2O_3 + 2Al = 2B + Al_2O_3$$

Metoda oxidării chimice

Această metodă se aplică elementelor care se găsesc la stări de oxidare negative în combinaţiile lor (elementele gr. VII A şi VI A).

Obţinerea halogenilor se realizează prin oxidarea ionului $X^-$ cu halogeni sau combinaţii:

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2 \; ; \; 2NaI + Cl_2 = I_2 + 2NaCl$$

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 ; \; MnO_2 + 2KI + H_2SO_4 = I_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$2FeCl_3 + 2KJ = I_2 + 2KCl + 2FeCl_2 ; \quad 2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2$$

Oxigenul se poate obţine din apă oxigenată:

$$2KMO_4 + 3H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

Sulful se poate obţine prin arderea incompletă a $H_2S$

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2 \quad (BaSO_4)$$

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + SH_2 ; \quad 2SH_2 + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

### 9.3.3. Metoda reducerii şi oxidării electrochimice

Prin metoda reducerii şi oxidării electrochimice se obţin elementele cu potenţialele standard de electrod foarte negative (metale alcaline şi alcalino-pământoase) şi foarte pozitive (fluor, clor, oxigen). Procesele de reducere şi de oxidare care se petrec la electrozi depind de mai mulţi factori: valoarea $\mathcal{E}^\circ$, concentrarea electrolitului, natura electrozilor, densitatea de curent, temperatura de lucru, valoarea supratensiunii.

Tensiunea de descărcare sau potenţialul de descărcare reprezintă tensiunea la care are loc practic descărcarea ionului respectiv.

Reducerile catodice au loc în ordinea scăderii (negativării) valorii potenţialelor de electrod, adică în ordinea $Ag^+$, $Cu^{2+}$, $Pb^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$.

Oxidările anodice au loc în ordinea creşterii valorii potenţialelor de electrod, deci în ordinea $I^-$, $Br^-$, $Cl^-$, $F^-$.

De multe ori la descărcarea unui ion, una din fazele procesului de electrod decurge cu viteză mică, ceea ce necesită o energie suplimentară. Diferenţa dintre tensiunea de electrod reală şi cea calculată termodinamic se numeşte supratensiune .

Ea are mai multe componente: supratensiunea de difuzie ( $\eta_d$ ), de reacţie ( $\eta_r$ ), electrochimică ( $\eta_{el}$ ), de transformare de fază ( $\eta_f$ ), deci :

$$\eta = \eta_d + \eta_r + \eta_{el} + \eta_f$$

Supratensiunea catodică are totdeauna valori negative $-\eta_c < 0$ - iar supratensiunea anodică are valori pozitive $-\eta_a > 0$ . Deci pentru depunerea unor cationi este necesară o tensiune mai negativă decît cea teoretică; în mod analog anionii cer o tensiune mai pozitivă: $U_d = E + \eta$ .

Cele mai mari valori ale temperaturii le prezintă gazele cînd se descarcă la electrozi:

Supratensiunea depinde de mai mulţi factori:

- compoziţia electrolitului (natura si concentraţia lui)
- natura electrodului şi structura suprafeţei acestuia;
- densitatea de curent;-temperatura de lucru.

Tabel 9.3. Supratensiuni ( $\eta$ ) la diferiţi electrozi

| $\eta_{H_2}$ ; HCl 1 m ; $10^{-4}$A/cm$^2$ | | $\eta_{O_2}$ ; KOH 1m ; $10^{-4}$A/cm$^2$ | |
|---|---|---|---|
| Catod | $\eta$ (V) | Anod | $\eta$ (V) |
| Pt lucioasă | 0,26 | Pt lucioasă | 0,80 |
| Pt negru | 0,00 | Pt negru | 0,32 |
| Fe | 0,40 | Fe | 0,32 |
| Ag | 0,46 | Ag | 0,45 |
| Hg | 1,84 | $C_{grafit}$ | 0,37 |

In cazul unei electrolize, tensiunea de descompunere - $U_d$ este de asemenea, mai mare decît diferenţa dintre potenţialele de electrod:

$$U_d = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c + \eta_a - \eta_c$$

unde:- $\mathcal{E}_a$ şi $\mathcal{E}_b$ sînt potenţialele reversibile ale anodului şi catodului;

- $\eta_a$ şi $\eta_c$ - supratensiunile de la electrozi.

In concluzie, dacă se ţine seama de factorii ce influenţează tensiunea de descărcare de la electrozi, procesele electrolitice pot fi dirijate în sensul obţinerii elementului care ne interesează.

Descărcarea ionului de hidrogen $2H^{+} + 2e^{-} = H_2$

$\mathcal{E}^{\circ}_{el} = 0,00V$; $a_{H^+} = 1$ ; $p_{H_2} = 1$ atm ; $t = 25^{\circ}C$ (condiţii standard)

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}^{\circ}_{el} + \frac{0,059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log \frac{a^2_{H^+}}{a_{H_2}},$$

dar $a_{H_2} = p_{H_2} = 1$

$$\mathcal{E}_{el} = 0,059 \log a_{H^+} = - 0,059\ pH$$

- în apa pură, pH = 7 $\mathcal{E}_{el} = 0,059 \lg 10^{-7} = -0,414V (2H^+ + 2e^- = H_2)$
- în mediu puternic acid, pH=0 $\mathcal{E}_{el} = 0,00$ $(2H^+ + 2e^- = H_2)$
- în mediu puternic alcalin pH=14 $\mathcal{E}_{el} = -0,828$ V $(2H_2O + 2e^- = H_2 + 2HO^-)$

Se observă deci că, ionul de hidrogen, în funcţie de pH-ul soluţiei se descarcă la diferite valori ale potenţialului de electrod.

Descărcarea ionului hidroxid: $4HO^- = 2H_2O + O_2 + 4\ e^-$

$\mathcal{E}^{\circ}_{O_2/HO^-} = + 0,40V$ ; în apa pură $a_{H^+} = a_{HO^-} = 10^{-7}$ ioni g/l;

$a_{O_2} = p_{O_2} = 1$ atm

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\circ}_{el} + \frac{0,059}{4} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} = 0,40 + \frac{0,059}{4} \log \frac{a_{O_2}}{a_{HO^-}}$$

$$\mathcal{E} = 0,40 + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(a_{HO^-})^4} = 0,40 - \frac{0,059.4}{4} \log a_{HO^-}$$

se ştie că $a_{H^+} \cdot a_{HO^-} = 10^{-14}$ deci $a_{HO^-} = \frac{10^{-14}}{a_{H^+}}$, atunci

$$\mathcal{E} = 0,40 - 0,059 \log \frac{10^{-14}}{a_{H^+}} = 1,228 - 0,059\ pH$$

pentru pH = 7 $\mathcal{E}_{el} = 0,814$ V.

Tensiunea de descompunere a apei

$$E_d = \mathcal{E}_a - \mathcal{E}_c = \mathcal{E}_{O_2} - \mathcal{E}_{H_2} = 0,814 - (-0,414) = 1,228 \text{ V}$$
$$(25^{\circ}C)$$

In realitate s-a constatat că tensiunea reală de descompunere a apei - $U_d$ - este mai mare şi egală cu 1,7 V. Diferenţa de 0,5 V reprezintă supratensiunile de descărcare a $O_2$ şi $H_2$ : $+ \eta_a - \eta_c = 0,5$ V

Tensiunile de descompunere ale soluţiilor apoase de acizi şi baze

S-a constatat că tensiunile de descompunere ale soluţiilor apoase de acizi şi baze cu valori apropiate de +1,7 V (electrozi de platină şi $a_{H^+} = 1$).

| Electrolit | $U_d$ (V) | Electrolit | $U_d$ (V) |
|---|---|---|---|
| $HClO_4$ | 1,65 | NaOH | 1,69 |
| $H_2SO_4$ | 1,67 | KOH | 1,67 |
| $HNO_3$ | 1,69 | | |

In toate cazurile, la anod se descarcă ionii $HO^-$ şi se degajă $O_2$, iar la catod se descarcă ionii $H^+$ şi se degajă $H_2$; ionii competitivi au potenţiale de electrod foarte diferite:

| Cuplul $O_2/HO^-$ | $S_2O_8^{2-}/2\ SO_4^{2-}$ | $Na^+/Na$ | $K^+/K$ | $H^+/H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $\mathcal{E}^{\circ}_{el}$ (V) +0,40 | +2,00 | -2,71 | -2,92 | -0,828 |

Obţinerea $H_2$ şi $O_2$ prin electroliza soluţiilor apoase de $H_2SO_4$ - 10% şi NaOH - 15-30%

In vederea obţinerii hidrogenului şi oxigenului se folosesc soluţii diluate de acizi tari sau baze tari. Chiar dacă la electrozi apar mai multe specii de ioni, aceştia se descarcă conform cu valoarea $\mathcal{E}_{el}$.

Electroliza soluţiei $H_2SO_4$ 10%

Anod (+) $SO_4^{2-}$; $HO^-$ - se vor descărca ionii $HO^-$

$$2HO^- = H_2O + 1/2O_2 + 2\ e^-$$

Catod(-) $H^+$ $\quad 2H^+ + 2\ e^- = H_2$

Electroliza soluţiei NaOH 15- 30%

Anod (+) $HO^-$ ; $2HO^- = H_2O + 1/2\ O_2 + 2\ e^-$

Catod(-) $Na^+$ şi $H^+$ ; se vor descărca ionii $H^+$

$$2H^+ + 2e^- = H_2.$$

Electroliza soluţiilor apoase de NaCl

Se cunosc mai multe tipuri de celule electrolitice, procesele de la electrozi depinzînd de natura acestora;

final însă se obţine $Cl_2$, $H_2$ şi NaOH. Mai uzuale sînt celulele cu anod de grafit şi catod de mercur, sau cu anod de grafit, catod de fier şi diafragmă de azbest.

Electroliza soluţiilor de NaCl în celule cu catod de mercur ( fig. 11.1. )

Pentru ca procesul de electroliză să decurgă în condiţii optime, iar la electrozi să se descarce ionii $Cl^-$ şi $Na^+$, este necesar să se respecte o serie de condiţii:

- concentraţie mare în NaCl pentru ca $Cl_2$ să se dizolve puţin în soluţie; în acelaşi timp se micşorează valorile $\mathcal{E}^{\circ}_{Cl^-}$ şi $\mathcal{E}^{\circ}_{Na^+}$ ; se lucrează la NaCl 320 g/l sau 5,5 - 6 m ;
- spaţiul anodic este separat de spaţiul catodic pentru a se evita reacţiile secundare: $Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$
- temperatura de lucru de 60-70°C;
- densitate de curent corespunzătoare la electrozi pentru a modifica în sensul care ne interesează, valorile supratensiunilor;
- viteza de curgere a stratului de amalgam de mercur este aleasă în aşa fel încît concentraţia Na în amalgam să rămînă mică ( ~ 0,1 - 0,15%), iar amalgamul să rămînă lichid.

In soluţii concentrate se ştie că coeficientul de activitate $f_a \neq 1$ ($a = f_a \cdot c$). In cazul soluţiei 5,5 m NaCl $f_{NaCl} = 0,67$ , $f_{Na^+} = 0,81$ şi $f_{Cl^-} = 0,53$; $\eta_{Cl_2} = 0,25$ V; $\eta_{O_2} = 1,09$ V.

Procesele ce se petrec la electrozi sînt următoarele:

Anod (grafit) (+); ioni prezenţi: $Cl^-$ (conc. mare) şi $HO^-$ (concentraţie mică);

$$\mathcal{E}^{\circ}_{Cl^-} = +1,36 \text{ V} \; ; \quad \mathcal{E}^{\circ}_{HO^-} = +0,81 \text{ V (pH = 7)};$$

$$f_{Cl^-} = 0,53$$

$$\mathcal{E}_{Cl^-} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{(a_{Cl^-})^2} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{1}{5,5 \cdot 0,53} = +1,332 \text{ V}; \quad \mathcal{E}_{Cl^-} = +1,332 + 0,25 = +1,582 \text{ V}$$

$$\mathcal{E}_{HO^-} = +0,81 + 1,09 = +1,90 \text{ V}$$

Deci la anod se vor descărca ionii $Cl^-$

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$$

Catod (mercur) (-); ioni prezenţi: $Na^+$(conc.mare) şi $H^+$(conc.mică); $\varepsilon^{\circ}_{Na^+} = -2,71$ V;

$\varepsilon_{H^+} = -0,41$V (pH =7); $f_{Na^+} = 0,81$;

$\eta_{H_2} = -1,26$ V

$$\varepsilon_{Na^+} = -2,71 + 0,059 \log \frac{5,5.0,81}{a_{Na}} = -2,66 \text{ V}$$

$a_{Na} = 1$

Folosind mercurul drept catod, sodiul va forma amalgam cu acesta; ionii de sodiu se descarcă pe acest electrod de amalgam la valorile potenţialelor ce depind de concentraţia Na în amalgam. Astfel:

| Conc. Na în amalgam % | 0,15 | 0,20 | 0,30 |
|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{Na^+}$ (V) | - 1,76 | -1,82 | -2 |

Deci $\varepsilon_{Na^+}$ coboară de la - 2,66 V la - 1,76 V.

In acelaşi timp, în condiţiile electrolizei se ajunge la $a_{H^+} = 0,584.10^{-14}$. Deci:

$$\varepsilon_{H^+} = 0,0 + \frac{0,059}{2} \log 0,584.10^{-14} = -0,836 \text{ V}$$

$\varepsilon_{H^+} = -0,836 - 1,26 = -2,096$ V.

Deci are loc micşorarea valorii $\varepsilon^{\circ}_{Na^+}$ şi mărirea valorii $\varepsilon_{H^+}$ şi la catod se vor descărca ionii $Na^+$; $Na^+ + le^- = Na$; $Na + nHg = NaHg$ n. Amalgamul de mercur circulă către o altă celulă (dezamalgator) în care se introduce apă caldă şi unde are loc reacţia:

$$2NaHgn + 2H_2O = 2nHg + 2NaOH + H_2$$

## CAP. 10. HIDROGENUL - $_1^1H$ -

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic, cu configuraţia electronică cea mai simplă $-1s^1-$. La îndepărtarea electronului prin ionizare, rămîne protonul cu diametrul de $1.10^{-5}$ Å ; diametrul simburilor atomici ai celorlalte elemente variază între 0,2 şi 3,3 Å . El nu este trecut în nici o grupă a sistemului periodic, deşi, în unele proprietăţi seamănă cu metalele alcaline ( caracter reducător, formare de ion $H^+$) iar în alte proprietăţi cu halogenii ( molecule diatomice , compuşi covalenţi volatili , ion negativ $H^-$).

### 10. 1. Stare naturală .

Hidrogenul se află foarte răspîndit în univers, fiind de $5.10^4$ ori mai răspîndit ca Si şi de $2.10^3$ ori mai răspîndit ca $O_2$. In atmosfera pămîntului hidrogenul se găseşte în cantităţi foarte mici, $5.10^{-5}$ % în volume. Cea mai mare cantitate de $H_2$ se află combinat : apă, hidrocarburi, hidraţi de carbon, etc.

### 10.2. Metode de obţinere.

Hidrogenul se obţine prin reducerea ionului său :

$$2\,H^+ + 2\,e^- = H_2$$

Reducerea se poate face chimic sau electrochimic iar drept materie primă se utilizează apa, acizii, bazele. In calitate de reducători se folosesc metalele (Na, Ca, Zn, Mg, Al, Fe) sau nemetalele ( C)

### 10. 2.1. Metode industriale de obţinere.

In industrie , hidrogenul se obţine prin reducere chimică sau electrochimică .

#### Reducerea chimică.

a. Actiunea vaporilor de apă asupra Fe : reacţia are loc la 8-900°C după ecuaţia :

$$3Fe + 4H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4H_2 \qquad \Delta H = -34{,}8\ Kcal.mol^{-1}$$

Dacă reacţia se petrece la temperaturi mai mici de 570°C atunci reacţia are loc în etape :

$$Fe + H_2O \rightleftharpoons FeO + H_2 \quad şi \quad 3FeO + H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + H_2$$

b. Actiunea vaporilor de apă asupra cărbunelui la roşu :

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2 \text{ (gaz de apă )} \quad \Delta H = 32\ Kcal.mol^{-1}$$

Pentru îndepărtarea CO din gazul de apă, se procedează :

- lichefierea, la -190°C a amestecului de gaze ; CO lichefiază , iar $H_2$ nu lichefiază;
- trecerea gazului de apă în amestec cu vapori de apă

peste catalizatori ($Fe_2O_3$ activat cu $Cr_2O_3$ sau NiO), la 400°C

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Dioxidul de carbon se îndepărtează prin spălarea amestecului gazos cu apă sub presiune sau cu soluţie de NaOH.

Pirioliza hidrocarburilor.

Se lucrează cu amestec de metan şi vaperi de apă, la 900-1000°C şi catalizator de Ni pe suport ceramic :

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \; ; \; CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2$$

Reducerea electrochimică.

In vederea obţinerii hidrogenului se face electroliza soluţiilor apoase de $H_2SO_4$ (1:10) sau NaOH ( 15-30 %) ;

a. Electroliza sol. $H_2SO_4$ :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+ \; ; \; 2H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_3O^+$$

A(+) - apar, în competiţie ionii $HSO_4^-$ şi $HO^-$ ; se va descărca ionul cu $\mathcal{E}^{\circ}_{descărcare}$ mai mic :

$\mathcal{E}_{HO^-} = +0,8$ V ; $\mathcal{E}_{HSO_4^-} = +2$ V ; $\mathcal{E}_{H^+} = -0,41$ V

deci : $2HO^- = H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$

C(-) - $H_3O^+ + e^- = H_2O + 1/2\, H_2$

b. Electroliza sol. NaOH :

$NaOH \rightleftharpoons Na^+ + HO^- \; ; \; 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$;

A(+) $2HO^- = H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$

C(-) apar în competiţie ionii $Na^+$ şi $H_3O^+$ ; se va descărca ionul $H_3O^+$ căci $\mathcal{E}_{Na} = -2,71$ V :

$H_3O^+ + e^- = H_2O + 1/2\, H_2$

Obţinerea $H_2$ din gazele de cocserie.

Gazele de cocserie conţin: 50% $H_2$, 24% $CH_4$, 15% $N_2$, 5% CO şi 3% $CO_2$. Amestecul de gaze se comprimă la 15-25 atm. , se spală cu sol. KOH pentru reţinerea $CO_2$ , după care se lichefiază. Separarea $H_2$ de $CH_4$ se face prin distilare fracţionată (p.f. $H_2$ = -252,8°C şi p.f. $CH_4$ = -161,6 °C.).

10.2.2. Metode de laborator.

In laborator, hidrogenul se obţine prin reducerea ionului $H^+$ din apă, sol. de acizi sau de hidroxizi ;

$$2\,Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \; ; \; Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$$

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2\left[Zn(OH)_4\right] + H_2$$

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = Na\left[Al(OH)_4\right] + 3H_2$$

## 10.3. Proprietăți fizice.

Hidrogenul este un gaz fără culoare ,miros,gust,de 14,4 ori mai ușor decît aerul,puțin solubil în apă (1 vol. apă dizolvă,la 18°C 0,0185 vol. $H_2$) ,foarte difuzibil; dens. este 0,0899 g/l. Hidrogenul molecular prezintă **două forme alotropice**: **ortohidrogen** și **parahidrogen** ,care se deosebesc între ele prin sensul de rotație a nucleelor celor doi atomi. In cazul ortohidrogenului nucleele se rotesc în același sens,iar în cazul parahidrogenului se rotesc în sens opus. Cele două forme se deosebesc între ele prin unele proprietăți fizice,de ex. spectrele.

Molecula de hidrogen este foarte stabilă ,disociind la temperaturi foarte ridicate : $H_2 \longrightarrow 2\,H \quad \Delta H = 103,2$ Kcal/mol La 2000°C $\alpha$ =1% iar la 5000°C $\alpha$ = 95,8%.

Hidrogenul atomic se poate obține prin trecerea unui curent de $H_2$ molecular prin arc electric ;el este mai reactiv decît forma moleculară.

Hidrogenul prezintă 3 izotopi : $^1_1H$ - protiul , $^2_1H$ -deuteriul (D) și $^3_1H$ - tritiul (T).

## 10.4. Proprietăți chimice.

La temperatura obișnuită hidrogenul este destul de puțin reactiv,activitatea sa crescînd odată cu ridicarea temperaturii.In cele mai multe reacții el trece în ionul $H^+$.In soluții apoase acest ion se găsește hidratat - $H_3O^+$.

In reacțiile cu metalele hidrogenul trece în anionul $H^-$ (hidrură) ce nu se găsește nici el liber în soluții,căci :

$$H^- + H_2O = 2\,HO^- \text{ și } H^- + H^+ = H_2$$

Hidrogenul reacționează cu numeroase metale,nemetale și combinații,în toate reacțiile dovedindu-și caracterul reducător.

Reacția cu nemetalele :

- **halogenii** reacționează ușor cu hidrogenul ,reacțiile petrecîndu-se în lanț : $X_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HX$

$F_2$ reacționează exploziv la -252°C și la întuneric ,

$Cl_2$ reacțion. violent la 400°C și la lumină ,

$Br_2$ reacțion. la 2-400°C și la lumină ,

$I_2$ reacțion. la 2-400°C -reacție la echilibru.

- **oxigenul** reacționează la rece doar în prezență de asbest platinat ; necatalizată reacția este lentă la 300 °C și explozivă la 550-840 °C:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

- sulful dă reacţie de echilibru la aprox.250°C :

$$S + H_2 \rightleftharpoons SH_2$$

- azotul reacţionează numai sub acţiunea scînteilor electrice sau sub acţiunea catalizatorilor ($Fe_3O_4 + Al_2O_3 + K_2O$ )la presiune ridicată (300 atm) şi la cald(500°C ):

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\ NH_3$$

Reacţia cu metalele conduce la formare de hidruri,care,în funcţie de natura legăturii chimice se clasifică în :

- hidruri ionice : LiH,NaH,$CaH_2$ ;
- hidruri covalente : $SnH_4$ ,$PbH_4$,$BiH_3$ -f. nestabile
- hidruri interstiţiale formate de elementele tranziţionale -Ti,Zr,Hf,V,etc.

Reacţia cu diferite combinaţii dovedeşte caracterul reducător al hidrogenului :

$$Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O \ ; \quad CuO + H_2 = Cu + H_2O \quad -200°C$$

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightleftharpoons 3Fe + 4H_2O \quad 400°C$$

$$2AgCl + H_2 = 2Ag + 2HCl \ ; \ 2AgNO_3 + H_2 = 2Ag + 2HNO_3$$

Reacţia cu oxidul de carbon este mult utilizată la obţinerea diferiteler combinaţii organice (hidrocarburi,alcooli,etc.) Reacţiile se realizează catalitic,la presiuni şi temperaturi variabile .

$$nCO + (2n+1)H_2 = C_nH_{2n+1} + nH_2O \ ; \ CH_4 \ -1-10 \text{ atm.}; \ 200°C$$

$$2nCO + n\,H_2 = C_nH_{2n} + nCO_2 \qquad \text{catalizator Ni.}$$

$$nCO + 2nH_2 = C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O \ ; CH_3OH \ -200 \text{ atm.}; 370°C$$

$$ZnO+Cr_2O_3 \text{ catal.}$$

Hidrogen în stare născîndă.

Această formă de hidrogen ia naştere în urma unor reacţii chimice ( Zn + HCl , Mg + $H_2SO_4$) şi are acţiune reducătoare mult mai mare decît hidrogenul molecular. Se pare că este o formă de hidrogen atomic ,foarte activ,care dimerizează uşor.

10.5. Domenii de utilizare.

Hidrogenul este mult utilizat în sinteza anorganică (HCl, $NH_3$) ,organică, ca agent de hidrogenare (hidrogenarea cărbunelui,gudroanelor,uleiurilor ,etc.),ca agent de reducere. Hidrogenul lichid este utilizat drept carburant pentru rachete terestre şi cosmice. Flacăra de hidrogen în curent de oxigen realizează temperaturi foarte ridicate şi este utilizată la tăierea metalelor ,prelucrarea sticlei de cuarţ.

## 10.6. Hidruri

Combinaţiile hidrogenului cu elementele se numesc hidruri. In funcţie de natura legăturii chimice dintre element şi hidrogen ele se clasifică în trei categorii : hidruri ionice, hidruri covalente şi hidruri interstiţiale. Cu elementele grupelor A hidrogenul formează hidruri ionice şi covalente, iar cu elementele tranziţionale hidruri interstiţiale şi puţine hidruri ionice.

### 10.6.1. Hidruri ionice.

Hidruri ionice formează elementele grupelor $I_A$ şi $II_A$; cu excepţia Be; se obţin direct din elemente la 350-400°C. Hidrurile ionice sînt combinaţii solide, cristaline, incolore; la încălzire peste 450°C disociază uşor în elemente. In urma electrolizei hidrurilor în stare topită, la anod se degajă hidrogen :

$$H^- = H + e^- \quad ; \quad 2H = H_2$$

In prezenţa apei se degajă hidrogen :

$$LiH + H_2O = LiOH + H_2 \quad ; \quad CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Datorită caracterului reducător puternic, hidrurile sînt utilizate pe scară largă :

$$Fe_2O_3 + 3NaH = 2Fe + 3NaOH$$

### 10.6.2. Hidruri covalente.

Elementele gr. $III_A$-$VII_A$ precum şi Be formează hidruri la care legătura E-H are caracter covalent. Aceste hidruri se împart şi ele în două clase :

a.- hidruri solide polimere formate de Be şi elementele gr. $III_A$

b.- hidruri volatile formate de elementele gr. $IV_A$-$VII_A$

### Hidruri volatile.

Toate elementele gr. $IV_A$-$VII_A$ formează hidruri covalente volatile a căror proprietăţi variază regulat în grupe.

Pe măsura creşterii valorii Z, în grupe, (tabel 8.5) creşte aciditatea, caracterul reducător şi scade stabilitatea termică. Cele mai stabile hidruri sînt acele formate de elementele primei perioade n=2 ; hidrurile elementelor perioadei n= n= 6 sînt atît de nestabile, încît se descompun în momentul preparării. Gradul de ionicitate şi polaritatea legăturii scad odată cu coborîrea în grupe. (tabel 10.1 )

Pe măsura creşterii valorii numărului atomic Z, în perioade, creşte aciditatea hidrurii, creşte stabilitatea ter-

mică şi scade caracterul reducător.Polaritatea şi gradul de ioni micitate al legăturii cresc în acelaşi sens.

Tabelul 10.1.

Gradul de ionicitate ( i% ) şi polaritatea ( μ-D )
prezentat de unele hidruri covalente.

| $V_A$ | i% | μD | VI A | i% | μ D | $VII_A$ | i% | μ D |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | 21,1 | 1,46 | $OH_2$ | 39 | 1,84 | HF | 43 | 1,92 |
| $PH_3$ | 0,2 | 0,55 | $SH_2$ | 2,8 | 0,92 | HCl | 17 | 1,03 |
| $AsH_3$ | 0,5 | 0,16 | $SeH_2$ | 3,6 | - | HBr | 10,2 | 0,79 |
| $SbH_3$ | - | - | $TeH_2$ | - | - | HI | 5,55 | 0,38 |

10.6.3.Hidruri interstiţiale.

Unele elemente tranziţionale ( gr.$IV_B$,$V_B$ şi $VI_B$ cu excepţia Cr ) formează merii extinse de hidruri la care nu se respectă raporturile steechiometrice între elemente.

Metalele tranziţionale cristalizează în reţele compacte: Cub centrat pe feţe,cub centat intern şi hexagonal compact.Între modurile reţelei se formează două categorii de goluri : tetraedrice (r=0,41 Å) şi octaedrice ( r=0,59 Å ) . In aceste goluri (interstiţii) se pot include elemente cu raze atomice mici.

Raze covalente ( Å )

| Element | H | B | C | N |
|---|---|---|---|---|
| $r_A$ | 0,37 | 0,88 | 0,77 | 0,70 |

In golurile tetraedrice poate intra numai hidrogenul formîndu-se hidruri interstiţiale ; în golurile octaedrice se pot insera celelalte elemente formîndu-se boruri,carburi nitruri interstiţiale.

In hidrurile interstiţiale hidrogenul intră ca atom ; raportul dintre parteneri nu depinde de valenţa elementelor ci de numărul golurilor ocupate.Formulele lor sînt,în general,de tipul : $MH_2$ (toate golurile ocupate) ,MH (1/2 goluri ocupate), $M_2H$ (1/4 goluri ocupate) . De multe ori raportul dintre elemente este număr fracţionar : $TiH_{1,7}$, $ZrH_{1,9}$,$TaH_{0,8}$,$PdH_{0,6}$. La formarea hidrurii tipul de reţea a metalului nu se schimbă avînd loc numai o dilatare a reţelei.La încălzirea în vid a hidrurii se degajă $H_2$ iar metalul se regenerează.

Hidrurile interstiţiale au aspect metalic,prezintă conductibilitate electrică şi au caracter reducător puternic.

## CAP.11 ELEMENTELE GRUPEI VII A.

### 11.1 Caractere generale.

In grupa VII A a sistemului periodic se află elementele numite "halogeni" : fluorul,clorul,bromul,iodul şi astatiniul. Structura electronică generală a grupei este $ns^2np^5$.

Caracterele generale prezentate de elementele gr, VII sînt redate în tabelul 11.1

#### 11.1.1. Proprietăţile elementelor.

Familia halogenilor este destul de omogenă ,proprietăţile acestora modifîcîndu-se monoton odată cu creşterea numărului atomic.Astfel razele ionice ,căldurile de topire şi de vaporizare ,densităţile, temperaturile de topire şi de fierbere cresc odată cu creşterea valorii Z. Valorile electronegativităţilor ,afinităţilor pentru electron , a potenţialelor pentru de electrod scad pe măsura creşterii lui Z.

In stare de vaperi ,moleculele halogenilor sînt diatomice stabilitatea lor scăzînd de la fluor la iod.

Halogenii sînt elemente foarte reactive ,prezentînd caracter oxidant ce scade în seria F> Cl> Br> I.Fluorul ,elementul cu $\chi = 4,1$ şi $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +2,85$ V ,este cel mai reactiv element. Elementele halogene pot reacţiona între ele şi pot oxida chiar ionii negativi de halogeni :

$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O = 10HCl + 2HBrO_3$$

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2 \quad ; \quad 2KI + Cl_2 = I_2 + 2KCl$$

#### 11.1.2. Stări de oxidare negative.

Datorită faptului că halogenii au 7 electroni în nivelul de valenţă,ei acceptă uşor un electron formînd ioni $X^-$ :

La starea de oxidare -I halogenii formează compuşi covalenţi polari (HX,halogenuri nemetalice ) şi compuşi ionici (halogenuri metalice).

In hidracizi ,HX,legătura H-X este de natură covalentă cu caracter parţial ionic ,gradul de ionicitate scăzînd în ordinea HF>HCl>HBr>HI :

| Molecula | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| grad ionic. % | 43 | 17 | 10,2 | 5,5 |

In prezenţa apei HX ionizează :

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

Tabel 11.1.

Caracterele generale ale elementelor grupei a VII A.

| Element | Simbol | Număr atomic | Înveliș de electroni | Electronegativitate X | Afinitate pentru electroni eV | Stări de oxidare |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Fluor | F | 9 | $[He]\,2s^2 2p^5$ | 4,1 | -4,27 | -I , 0 |
| Clor | Cl | 17 | $[Ne]\,3s^2 3p^5$ | 3,1 | -4,e1 | -I, 0 , +I, +II, +III, +IV, +V, +VI, +VII |
| Brom | Br | 35 | $[Ar]\,3d^{1e} 4s^2 4p^5$ | 2,7 | -3,78 | -I, 0 , +I , +V, |
| Iod | I | 53 | $[Kr]\,4d^{1e} 5s^2 5p^5$ | 2,2 | -3,43 | -I, 0 , +I , +III, + V, + VII |
| Astatiniu | At | 85 | $[Xe]\,4f^{14} 5d^{1e} 6s^2 6p^5$ | - | - | -I, 0 , (+I) , (+V) |

Ioni negativi $X^-$ stabili în soluţie apoasă ,se găsesc în halogenurile metalice :NaCl,KCl,$CaCl_2$, $MnCl_2$,$ZnCl_2$.

Atît hidracizii halogenilor cît şi halogenurile au caracter reducător care creşte în seria $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ; HI şi MI sînt cei mai puternici reducători din serie :

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 10KI = 5I_2 + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$$

11.1.3. Stări de oxidare pozitive.

Dintre halogeni clorul prezintă cele mai multe combinaţii la toate stările de oxidare pozitive de la +I la +VII.

Fluorul este singurul element care nu formează compuşi de acest tip ,căci el, fiind cel mai electronegativ element,chiar în $F_2O$ şi $F_2O_2$ se va găsi tot la starea de oxidare -I ($\chi_F$=4, $\chi_O$=3,5).

La stări de oxidare pozitive,halogenii formează combinaţii oxigenate (oxizi şi oxoacizi ) ce conţin legături X-O de tip $\sigma$ şi $\pi_{pd}$ .Stabilitatea legăturilor X-O creşte în ordinea $Cl < Br < I$ ,fapt ce face posibilă reacţia :

$$I_2 + 2KClO_3 = 2KIO_3 + Cl_2$$

De asemenea ,stabilitatea legăturii X-O creşte în ordinea +I> +III > +V > +VII ; astfel, la clor stabilitatea maximă o prezintă $HClO_4$ (+VII) ,la brom $HBrO_3$(+V) iar la iod $H_5IO_6$ (+VII).Bromul nu formează compuşi la starea de oxidare +VII,fapt explicat prin caracterul extrem de oxidant al acestora ,ce conferă nestabilitate foarte mare.

Halogenii formează oxizi mai puţin stabili( $X_2O$,ClO, $ClO_2$ ,$I_2O_5$, $(ClO_3)_2$, $Cl_2O_7$ ) şi oxoacizi de tipul $HXO_n$ şi $H_mXO_n$ :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| m = 1 ; n = 1 | $HClO$ | $HBrO$ | $HIO$ |
| " ; n = 2 | $HClO_2$ | $(HBrO_2)$ | - |
| " ; n = 3 | $HClO_3$ | $HBrO_3$ | $HIO_3$ |
| " ; n = 4 | $HClO_4$ | - | $HIO_4$ |
| m = 3 ; n = 5 | - | - | $H_3IO_5$ |
| m = 5 ; n = 6 | - | - | $H_5IO_6$ |

In compuşii oxigenaţi halogenii suferă hibridizări de tipul $sp^3$ (structură tetraedrică) $sp^3d$ (structură de dipiramidă trigonală ) ,$sp^3d^2$ (structură octaedrică).

Toţi compuşii oxigenaţi ai halogenilor au caracter oxidant .

In seria HXO odată cu creşterea valorii Z caracterul oxidant scade ;de asemenea scade caracterul acid şi stabilitatea , acizii fiind cunoscuţi numai în soluţie :

| HXO | HClO | HBrO | HIO |
|---|---|---|---|
| $K_a$ | $5.10^{-8}$ | $2,5.10^{-9}$ | $K_a = 3.10^{-11}$ $K_b = 3.10^{-10}$ |
| $\mathcal{E}^{o}_{XO^-/X^-}$ (V) | +1,50 | +1,34 | +0,99 |

In seria $HXO_3$ ,odată cu creşterea valorii Z,creşte stabilitatea,scade caracterul acid şi caracterul oxidant ;$HClO_3$şi $HBrO_3$ se cunosc doar în soluţie,pe cînd $HIO_3$ s-e izolat ca un compus solid,stabil.

| $HXO_3$ | $HClO_3$ | $HBrO_3$ | $HIO_3$ |
|---|---|---|---|
| K | ac. tare | ac. tare | $1,6.10^{-1}$ |
| $\mathcal{E}^{o}_{XO^-_3/X^-}$ (V) | +1,45 | +1,45 | +1,08 |

In seria acizilor oxigenaţi ai clorului stabilitatea şi tăria acidului cresc pe măsură creşterii stării de oxidare ; caracterul oxidant scade uşor în acest sens :

| $\mathcal{E}^{o}_{el}$ (V) | n=1 | n=2 | n=3 | n=4 |
|---|---|---|---|---|
| $XO^-_n/X_2$ | +1,63 | +1,63 | +1,47 | +1,38 |
| $XO^-_n/X^-$ | +1,50 | +1,56 | +1,45 | +1,39 |

## 11. 2. Stare naturală

Datorită reactivităţii lor mari,halogenii nu se găsesc în natură în stare liberă ci numai sub formă de combinaţii.In majoritatea cazurilor se află la starea de oxidare -I.

Fluorul se găseşte sub formă de fluorină-$CaF_2$-şi în apatite - $Ca_5\left[(PO_4)_3F(Cl)\right]$;

Clorul se găseşte sub formă de : NaCl(sare gemă),KCl( silvina), $KCl.MgCl_2.6H2O$(carnalita).

Bromul se găseşte sub formă de bromuri($NaBr,KBr,MgBr_2$) dizolvate în apa de mare ,lacuri sărate ,ape minerale,saline.

Iodul se găseşte ca ioduri (KI,NaI) în apa de mare .Unele plante marine(varech) acumulează iodul din apa de mare.Iodul se mai află şi în salpetru de Chile ($NaNO_3$) ca $NaIO_3$ în proporţie de 10 %. La animalele superioare iodul se găseşte concentrat în glanda tiroidă.

11.3. Metode de obținere.

Deoarece halogenii se găsesc în majoritatea cazurilor sub formă de combinații la starea de oxidare -I, se obțin prin oxidarea ionului negativ de halogen :

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^-$$

Oxidarea se poate realiza pe cale electrochimică și pe cale chimică. Prin oxidare electrochimică se obține fluorul și clorul, iar prin oxidare chimică se obțin clorul, bromul și iodul.

11.3.1. Obținerea electrochimică a halogenilor

Obținerea fluorului.

In vederea obținerii fluorului nu se poate face electroliza soluțiilor apoase de fluoruri, căci fluorul degajat la anod reacționează cu apa. Nu se poate realiza electroliza HF anhidru căci acesta nu conduce curentul electric; deasemenea nu se poate efectua electroliza fluorurilor topite căci fluorul degajat distruge instalația la temperatura de lucru (p.t.NaF=988°C și p.t.KF=880°). In acest caz se face electroliza unei soluții de KF în HF anhidru. In această soluție se găsesc ionii : $H^+$, $K^+$, $F^-$ și $HF_2^-$ (în concentrație mare). In mod obișnuit se lucrează cu amestec KF.2HF (p.t. = 72°C) la 100°C, în electrolizoare de Cu sau Ni (catod) cu anozi de grafit. Procesele la electrozi sînt :

A (+) $\quad 2HF_2^- = 2HF + F_2 + 2e^-$

C (-) $\quad 2H^+ + 2e^- = H_2$

Pe măsura ce HF se consumă se adaugă în celulă noi cantități de acid.

Obținerea clorului.

Clorul se obține în industrie fie prin electroliza NaCl topite fie prin electroliza soluțiilor apoase de NaCl.

Electroliza NaCl topite.

In cazul electrolizei topiturii de NaCl temperatura băii (p.t.NaCl=801°C) este foarte apropiată de punctul de fierbere al Na metalic( 880°C ); în acest caz, pentru a nu se pierde cantități mari de sodiu sub formă de vapori, se fac amestecuri de săruri cu ion comun, ce au temperaturi de topire mai coborîte:

$NaCl+CaCl_2$ - p.t.= 600 °C ; se lucrează la 610-650°C.

A (+) $\quad 2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$ ; C (-) $\quad Na^+ + e^- = Na$

## Electroliza soluției de NaCl.

In acest tip de electroliză ,orice tip de instalație trebuie să aibă spațiul catodic despărțit de spațiul anodic pentru a se evita reacția :

$$Cl_2 + 2NaOH = NaCl + NaClO + H_2O$$

Practic se cunosc două tipuri de instalații : electrolizoare cu catod de mercur și electrolizoare cu diafragmă.

## Procedeul cu catod de mercur.

Celulele de electroliză au anodul de grafit iar catodul este constituit dintr-un strat de mercur de 2-3 mm aflat pe fundul celulei (fig. 11.1 ); cu ajutorul unei pompe mercurul este silit să circule cu viteză bine determinată pentru ca amalgamul care se formează să conțină 0,1-0,2 % Na și să rămînă în stare lichidă.

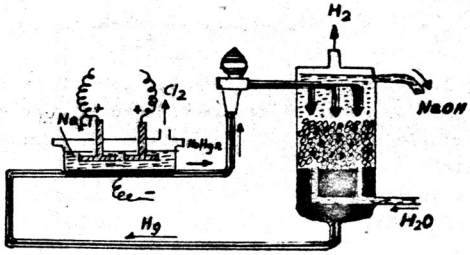



Fig. 11.1

Schema unei instalații de electroliză a sol. NaCl

Condițiile de electroliză sînt :

- conc. mare în NaCl - 310-320 g/l - 5,5-6 m ;
- temperatura de lucru 60-70°C ;
- viteza de curgere 0,15-0,17 m/s pentru a se putea regla conc. Na în amalgam ; d=1000-2000 A/$m^2$

In soluții concentrate , factorul de activitate $f \neq 1$ ( a = f.c ) .In cazul sol. 5,5 m NaCl: $f_{NaCl}=0,67$ , $f_{Na^+}= 0,81$ $f_{Cl^-} = 0,53$ ; $\eta_{Cl_2} = 0,25$ V , $\eta_{O_2} = 1,09$ V. ($\eta$ -supratens.)

Procesele care se petrec la electrozi sînt :

Anod - grafit (+) ; ioni prezenți : $Cl^-$ ( conc. mare) și $HO^-$ (conc.mică) ; $\mathcal{E}^{\circ}_{Cl^-} = +1,36$ V ; $\mathcal{E}_{HO^-} = +0,81$ V(pH=7)

$p_{Cl_2} = 1$ atm

$$\varepsilon_{Cl^-} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \log \frac{P_{Cl_2}}{(a_{Cl^-})^2} = 1,36 + \frac{0,059}{2} \cdot$$

$$\log \frac{1}{5,5.0,53} = +1,332 \text{ V} ;$$

$$\varepsilon_{Cl^-} = +1,332 + 0,25 = +1,582 \text{ V} ;$$

deci $2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$

$$\varepsilon_{HO^-} = +0,81 + 1,09 = +1,90 \text{ V} ;$$

Comparîmd valorile celor două potenţiale se înţelege de ce la anod se descarcă ionii $Cl^-$ şi nu ionii $HO^-$.

Catod (mercur) (-); ioni prezenţi : $Na^+$( conc.mare) şi $H^+$( conc.mică) ; $\varepsilon^o_{Na^+} = -2,71$ V ; $\varepsilon_{H^+} = -0,41$ V (pH=7) ; $f_{Na^+} =$

$=0,81$ ; $\eta_{H_2} = -1,26$ V ; $a_{Na^0} = 1$

$$\varepsilon_{Na^+} = -2,71 + 0,059 \log \frac{5,5.0,81}{a_{Na}} = -2,66 \text{ V}$$

Folosind mercurul drept catod ,sodiul va forma amalgam cu acesta ;ionii de sodiu se descarcă pe acest electrod de amalgam la valori ale potenţialelor ce depind de concenţraţia Na în amalgam. Astfel:

| conc. Na în amalgam % | 0,15 | 0,2o | 0,30 |
|---|---|---|---|
| $\varepsilon_{Na^+}$ (V) | -1,76 | -1,82 | -2 |

Deci, $\varepsilon_{Na^+}$ coboară de la -2,66 la -1,76 V

In acelaşi timp,în condiţiile electrolizei , se ajunge la $a_{H^+} = 0,584.10^{-14}$. Deci :

$$\varepsilon_{H^+} = 0,00 + \frac{0,059}{2} \log 0,584.10^{-14} = - 0,836 \text{ V}$$

$$\varepsilon_{H^+} = -0,836 - 1,26 = - 2,096 \text{ V}$$

Se constată că valoarea $\varepsilon_{Na^+}$ se micşorează iar valoarea $\varepsilon_{H^+}$ se măreşte ,în aşa fel că apare o inversare a potenţialelor de descărcare ; deci la catod se vor descărca ionii $Na^+$ :

$Na^+ + e^- = Na$ şi $Na + nHg = NaHg_n$ (amalgam)

Amalgamul de mercur este pompat către o altă celulă (dezamalgator) în care se introduce apă caldă şi unde are loc reacţia :

$$2\ NaHg_n + 2H_2O = 2nHg + 2NaOH + H_2$$

Mercurul este repompat în celula de electroliză . Hidroxidul de sodiu obţinut este de 25-35 %.

Procedeul cu diafragmă.

In celulele cu diafragmă anodul este de grafit iar catodul este o sită de fier. Spaţiul anodic este despărţit de spaţiul catodic printr-o diafragmă de asbest ,care permite trecerea ionilor ,dar nu a gazelor. In cazul acesta este înlăturată reacţia dintre clor şi NaOH format. Celula este continuu alimentată,pe la partea superioară cu saramură de NaCl ,iar pe la partea inferioară se evacuiază soluţia de NaOH. Procesele de la electrozi sînt :

Anod - (+) -grafit ; procesul este identic cu cel de la electroliza NaCl cu catod de Hg ;

$$2Cl^- = Cl_2 + 2e^-$$

Catod - (-) - sită de fier ; sol. NaCl de conc. 5,5-6 m ;

$\mathcal{E}_{H^+} = -0,41$ V(pH=7) ; $\eta_{H_2} = -0,40$ V

ca şi în cazul anterior ,

$\mathcal{E}_{Na^+} = -2,71 \longrightarrow -2,66$ V

Supratensiunea hidrogenului pe fier fiind mică ,potenţialul de descărcare al hidrogenului rămîne mult mai mic decît acel al sodiului:

$\mathcal{E}_{H^+} = -0,41 - 0,40 = -0,81$ V

Deci la catod se descarcă hidrogenul :

$$2H^+ + 2e^- = H_2$$

In soluţie rămîn ioni $Na^+$ şi $HO^-$ care formează hidroxidul:

$$Na^+ + HO^- = NaOH$$

Soluţia devine alcalină şi se ajunge la o concentraţie de 12 - 16 % NaOH ; ea mai conţine NaCl şi de aceea se trece la concentrare pentru a separa clorura de sodiu. După separarea acesteia soluţia se concentrează pînă la evaporarea totală a apei; NaOH se obţine în stare solidă ,se retopeşte şi se toarnă în forme.

La noi în ţară,celule de electroliză cu catod de Hg se află la Turda,Tîrnăveni,Borzeşti,Rm.Vîlcea ; celule de electroliză cu diafragmă se află la Borzeşti.

Clorul obţinut se lichefiază comprimîndu-l la 6 atm. Clorul lichid obţinut se transportă în butelii sau cisterne.

11.3.2. Obținerea halogenilor pe cale chimică.

Metoda oxidării chimice se folosește în laborator pentru $Cl_2$ ,$Br_2$ și $I_2$ iar în industrie pentru $Br_2$ și $I_2$ .Oxidarea ionului negativ se realizează cu diverși agenți oxidanți ca : $O_2$ , halogeni , $KMnO_4$ ,$MnO_2$ ,$K_2Cr_2O_7$ ,$CaOCl_2$ ,$CrO_3$,$SO_2$.

Oxidarea cu oxigen.

Această metodă a prezentat interes în trecut (Deacon, 1868 ) . Se trece un amestec de HCl gazos și $O_2$ peste corpuri poroase îmbibate cu $CuCl_2$ , la 4oo -49o °C.

$$4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + Cl_2$$

Se obține un amestec gazos cu 11 % $Cl_2$.

Mecanismul reacției e complicat ; s-au propus mai multe scheme una dintre acestea fiind :

$$2\ CuCl_2 \rightleftharpoons Cu_2Cl_2 + Cl_2 \quad \text{la } t \geq 344\ ^\circ C$$
$$Cu_2Cl_2 + 1/2\ O_2 = CuCl_2 + CuO$$
$$CuO + 2\ HCl = CuCl_2 + H_2O$$

Oxidarea cu halogeni.

Acest procedeu se folosește la obținerea bromului și iodului . Bromul se găsește în cantități mari sub formă de $MgBr_2$ la Stassfurt,iar iodul ca NaI în cenușa plantelor marine . Ionii se oxidează cu ajutorul clorului :

$$MgBr_2 + Cl_2 = MgCl_2 + Br_2$$

Vaporii de brom se răcesc, se condensează sub formă de lichid brun roșcat ce mai conține clor. Pentru îndepărtarea acestuia se tratează amestecul cu o soluție concentrată de $CaBr_2$ :

$$CaBr_2 + Cl_2 = CaCl_2 + Br_2$$

In mod similar ,NaI este tratată cu un curent de clor ( procedeul Courtois) :

$$2\ NaI + Cl_2 = 2\ NaCl + I_2$$

Nu trebuie să existe exces de clor căci are loc o reacție secundară :

$$5\ Cl_2 + I_2 + H_2O = 1o\ HCl + 2\ HIO_3$$

Oxidarea cu combinații.

Această metodă se folosește mai mult în laborator. In trecut a prezentat interes și în industrie.

$MnO_2 + 4\ HCl = MnCl_2 + H_2O + Cl_2$ - metoda Scheele ce folosește HCl 37 % și încălzire la 9o °C.

$MnO_2 + 2\ NaCl + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + Cl_2$

- metoda Berthollet

$MnO_2 + 2NaBr + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O + Br_2$

$2\ KMnO_4 + 16HCl = 2\ MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2$ - reacţia are loc la rece

$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2\ CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O + 3Cl_2$-reacţia are loc la cald

$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$ - reacţia are loc la rece

$2\ FeCl_3 + 2\ KI = 2\ FeCl_2 + 2\ KCl + I_2$ - procedeul Wagner.

Oxido-reducerea iodului din iodat -$NaIO_3$.

Iodatul de sodiu se găseşte în natură alături de salpetru de Chile ($NaNO_3$). Apele reziduale (80% ) de la extragerea $NaNO_3$ se tratează cu $H_2SO_3$:

$$NaIO_3 + 3\ H_2SO_3 = NaI + 3\ H_2SO_4$$

Apoi se adaugă şi restul de 20 % ape mame, ca raportul global $I^-:IO_3^-$ să fie necesar reacţiei ( 5:1 ) .

$$5NaI + NaIO_3 + 3\ H_2SO_4 = 3\ Na_2SO_4 + 3H_2O + 3\ I_2$$

Este necesar ca iodatul să fie în exces ca să se evite reacţia

$$I_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\ HI + H_2SO_4$$

## II.4. Proprietăţile halogenilor.

### II.4.1. Proprietăţi fizice.

In condiţii normale de presiune fluorul este gaz galben-pai , clorul gazos galben-verzui , bromul lichid roşu brun,iar iodul este solid negru cenuşiu . Toţi halogenii au miros pătrunzător şi iritant . Au molecule biatomice , energia de legătură având valori destul de mari.( tabel II.3 )

In stare lichidă şi solidă fluorul şi clorul sînt galbene, bromul solid are culoare roşie brună cu un uşor luciu metalic. Chiar la temperatura camerei bromul emite vapori bruni cu d=5,52 foarte iritanţi. La uşoară încălzire ,chiar înainte de temperatura de topire, iodul sublimează trecînd în vapori violeţi cu d=8,76.

Halogenii se dizolvă în apă suferind două procese:unul fizic de dizolvare şi unul chimic de oxido-reducere. Soluţiile de halogeni se numesc : apă de clor, de brom . La răcirea soluţiilor se obţin hidraţi cristalizaţi : $Cl_2.nH_2O$ ($t< 9,6^oC$)şi $Br_2.nH_2O$ ($t< 6,2\ ^oC$).

Tabel 14.3.

Constante fizice ale halogenilor.

| | $F_2$ | $Cl_2$ | $Br_2$ | $I_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Energie disociere(Kcal/mol) | 37,6 | 58,o | 46,1 | 36,1 |
| Punct topire °C | -223 | -1o2,4 | -7,3 | -113,7 |
| Punct fierbere °C | -187,3 | -34,o | +58,8 | +184,5 |
| $D_{aer}$ (fierbere) | 1,26 | 2,49 | 3,18 | 8,8 |
| Solubilitate (apă) % | - | o,7 | 3,6 | o,o3 |
| Potențial redox standard $E^o$ | +2,85 | +1,36 | +1,o9 | +o,53 |

Iodul se dizolvă puțin în apă ; el se dizolvă foarte bine în soluții de KI , cînd se formează o poliiodură nestabilă de culoare roșie ,ce prezintă reacțiile iodului liber :

$$I_2 + KI \rightleftharpoons KI_3$$

Halogenii se dizolvă ușor și în solvenți organici.Clorul se dizolvă foarte bine în solvenți organici clorurați ($CHCl_3$ , $CCl_4$ ) ; bromul și iodul se dizolvă și în solvenți organici oxigenați și neoxigenați.

Iodul formează soluții cu colorații deosebite în funcție de natura solventului organic. In soluții de solvenți fără oxigen în moleculă iodul formează soluții violete ($CHCl_3$ ,$CS_2$, $CCl_4$ ) căci el se găsește în stare moleculară ($I_2$) ca în vapori . In benzen formează o soluție roșie,căci formează cu acesta un compus de adiție $-C_6H_6.I_2$ . In solvenți organici cu oxigen în moleculă ($C_2H_5OH$ , $(C_2H_5)_2O$ ) se obțin soluții brune datorită unor compuși de adiție.

Iodul , chiar în urme , dă cu o soluție apoasă de amidon o coloratie albastră caracteristică ; moleculele de iod sînt incluse în structura elicoidală a macromoleculei de amiden și sînt reținute prin legături slabe între iod și hidrogen .

Culoarea albastră dispare la 8o °C dar reapare la răcire.

La ridicarea temperaturii moleculele halogenilor suferă procesul de disociere termică $I_2 \rightleftharpoons 2\,I$ , gradul de disociere ($\alpha$ %) crescînd odată cu ridicarea temperaturii .

Tabel 11.4.

Gradul de disociere ($\alpha$ %) pentru halogeni.

| Temp. °K / Element | 800 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 |
|---|---|---|---|---|---|
| $F_2$ | 0,7 | 7,07 | 33,6 | 51,1 | 93,3 |
| $Cl_2$ | - | 0,0035 | 0,23 | 0,62 | 2,88 |
| $Br_2$ | - | 0,23 | 2,05 | 4,38 | 14,7 |
| $I_2$ | 0,18 | 2,8 | 13 | 23 | 51,4 |

11.4.2. Proprietăți chimice.

Halogenii sînt elemente foarte reactive , fluorul fiind chiar cel mai reactiv element. Acțiunea lor chimică principală este cea oxidantă starea de anion $X^-$ fiind cea mai ușor de realizat . Direct , halogenii nu reacționează cu azotul și oxigenul.

Reacțiile halogenilor cu nemetalele.

Acțiunea hidrogenului. Toți halogenii reacționează cu hidrogenul după reacția :

$$H_2 + X_2 = 2\,HX$$

Fluorul , fiind cel mai reactiv se combină cu energie, la întuneric și - 252 °C . Flacăra amestecului $F_2+H_2$ atinge 400 -500 °C.

Clorul , reacționează cu hidrogenul doar la cald(400°C) la lumină sau iradiere cu raze UV ; reacția este în lanț :

$$Cl_2 + h\nu = Cl\cdot + Cl\cdot$$
$$Cl\cdot + H_2 = HCl + H\cdot$$
$$Cl_2 + H\cdot = HCl + Cl\cdot \ldots .$$

Bromul, reacționează doar la 150 °C.

Iodul , reacționează la t> 200 °C realizîndu-se o reacție de echilibru :

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$$

La 300 °C amestecul de gaze conține 19 % HI .

Acțiunea altor nemetale , conduce la formarea de halogenuri : $SF_6$ , $PF_3$ , $PF_5$ , $PCl_3$, $PCl_5$, $AsI_3$ , $AsI_5$ $CF_4$ , $SiF_4$ .

Reacţiile halogenilor cu metalele.

Ca şi în alte cazuri reactivitatea halogenilor scade odată cu coborîrea în grupă. Metalele alcaline, alcalino-pămîntoase , Al,Sn,Zn sînt atacate violent de $F_2$ şi $Cl_2$ cu degajare de lumină şi căldură . $Br_2$ şi $I_2$ reacţionează la cald şi mai lent.

Metalele grele sînt atacate de halogeni la cald şi mai ales în prezenţa apei. Au şi Pt sînt atacate de fluorul uscat iar Au de clorul umed. In general fluorul şi clorul formează halogenuri superioare ($CoF_3$ ,$FeCl_3$, $AuCl_3$, $CuCl_2$) pe cînd bromul şi iodul formează halogenuri inferioare ( $CoBr_2$ ,$FeI_2$ , AuI ) .

Reacţia halogenilor cu apa .

Cu apa halogenii suferă atît un proces fizic de dizolvare cît şi un proces chimic de reacţie . Toţi halogenii afară de fluor reacţionează după schema :

$$X_2 + H_2O \rightleftharpoons HX + HXO$$

Fluorul ,deoarece nu prezintă stări de oxidare pozitive , reacţionează altfel :

$$2\ F_2 + 2\ H_2O = 4\ HF + O_2$$

La lumină şi căldură apa de clor se descompune,fapt care face ca să aibă acţiune oxidantă :

$$2\ HClO = 2\ HCl + O_2$$

Reacţia halogenilor cu oxizii metalici şi nemetalici.

In urma reacţiei cu oxizii se formează halogenuri :

$$2\ Fe_2O_3 + 6\ Cl_2 = 4\ FeCl_3 + 3\ O_2 \qquad t = 600\text{-}1000\ ^oC$$

$$2\ MgO + 2\ Cl_2 = 2\ MgCl_2 + O_2 \qquad t > 1000\ ^oC$$

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

$$SiO_2 + F_2 = SiF_4 + O_2$$

Reacţia halogenilor cu bazele .

In funcţie de temperatura de lucru reacţia poate avea loc în două moduri :

- la rece şi cu soluţii diluate :

$$X_2 + 2NaOH = NaX + NaXO + H_2O$$

- la cald şi cu soluţii concentrate :

$$3\ X_2 + 6\ NaOH = 5\ NaX + NaXO_3 + 3H_2O$$

In cazul iodului reacţia urmează mai ales schema a doua căci hipoiodiţii sînt mult mai puţin stabili decît hipocloriţii.

Cu amoniacul clorul reacţionează într-un mod deosebit. El arde spontan în atmosferă de amoniac:

$$8\ NH_3 + 3\ Cl_2 = N_2 + 6\ NH_4Cl$$

In exces de clor şi în prezenţa apei se formează $NCl_3$ - lichid, uleios, exploziv:

$$4\ NH_3 + 3\ Cl_2 = NCl_3 + 3\ NH_4Cl$$

In mod analog, iodul reacţionează cu amoniacul formînd $NI_3$, produs exploziv.

Reacţia halogenilor cu acizii.

Cu acizii oxidanţi reacţionează doar iodul căci el are acţiune mai puţin oxidantă. Reacţia are loc la fierbere:

$$3\ I_2 + 1o\ HNO_3 = 6HIO_3 + 1o\ NO + 2\ H_2O$$

Cu hidrogenul sulfurat reacţionează toţi halogenii:

$$X_2 + H_2S = 2\ HX + S$$

Reacţii ce ilustrează variaţia acţiunii oxidante.

Odată cu ceborîrea în grupă acţiunea oxidantă a halogenilor scade; această proprietate poate fi ilustrată printr-o serie de reacţii:

- înlocuirea halogenilor unii prin alţii:

$$2\ NaBr + Cl_2 = 2\ NaCl + Br_2$$
$$2\ NaI + Br_2 = 2\ NaBr + I_2$$
$$2\ NaI + Cl_2 = 2\ NaCl + I_2$$

- reacţia halogenilor între ei:

$$5\ Cl_2 + Br_2 + 6\ H_2O = 1o\ HCl + 2\ HBrO_3$$
$$5\ Cl_2 + I_2 + 6\ H_2O = 1o\ HCl + 2\ HIO_3$$

- reacţia halogenilor cu $SO_2$

$$Cl_2 + SO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HCl$$ - reacţie totală

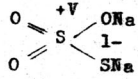
$$Br_2 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2\ HBr$$ - reacţie la echilibru

$$I_2 + SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + 2\ HI$$ - reacţie la echilibru

- reacţia halogenilor cu tiosulfatul de sodiu.

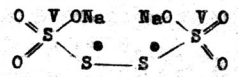
$$Na_2S_2O_3 + 4\ Cl_2 + 5\ H_2O = 2\ NaHSO_4 + 8\ HCl$$
$$Na_2S_2O_3 + Br_2 + H_2O \longrightarrow \text{amestec de } NaHSO_4 \text{ şi } Na_2S_4O_6$$
$$2\ Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaI$$

Pentru a înțelege aceste reacții trebuie să scriem structurile și schemele schimbului de electroni.



$Na_2S_2O_3$

tiosulfat de sodiu



$Na_2S_4O_6$

tetrationat de sodiu

In cazul reacției cu clorul schimbul de elsctroni este:

$$\left.\begin{aligned} S^{V} &= S^{VI} + 1\,e^- \\ S^{1-} &= S^{VI} + 7\,e^- \end{aligned}\right\} 8\,e^- \quad \Big| \quad 1$$

$$Cl_2 + 2\,e^- = 2\,Cl^- \quad \Big| \; 2\,e^- \quad \Big| \quad 4$$

In cazul reacției cu iedul schimbul de electroni este:

$$2\,S^{-1} = 2\,S^{\bullet} + 2\,e^- \quad \Big| \quad 1$$

$$I_2 + 2\,e^- = 2I^- \quad \Big| \quad 1$$

Deci clorul fiind mai oxidant, oxidează $S^-$ pînă la $S^{VI}$, pe cînd iodul oxidează $S^-$ doar pînă la $S^{\bullet}$.

11.5. Acțiune fiziologică.

Halogenii sînt toxici și corozivi. Inspirați chiar în cantități mici au efect iritant asupra mucoaselor. Fluorul și bromul produc ulcerații și arsuri pe piele. Clorul datorită acțiunii sale sufocante a fost folosit în războaie ca gaz de luptă.

11.6. Domenii de utilizare a halogenilor.

Halogenii în stare liberă au domenii de utilizare mai restrînse decît combinațiile lor.

Clorul este cel mai utilizat dintre halogeni. In industria anorganică el este folosit în sinteza acidului clorhidric și diverselor cloruri ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SiCl_4$, $S_2Cl_2$, $PCl_3$, $PCl_5$).

In industria organică este întrebuințat ca agent de clorurare, în industria coloranților, industria celulozei și hîrtiei, industria farmaceutică, industria materialelor plastice, rafinarea petrolului.

Bromul este utilizat ca agent de bromurare și oxidare, la obținerea unor medicamente, coloranți, gaze de luptă, fotografie.

Iodul este folosit în medicină ca dezinfectant, în industria medicamentelor, chimia organică preparativă.

## 11.7. Compuşii halogeniler la starea de oxidare - I .

### Hidracizii halogeniler HX .

#### 11.7.1. Stare naturală.

Hidracizii halogeniler nu se găsesc liberi în natură decît în cantităţi extrem de mici în emanaţiile vulcanice, în fumerolele unor vulcani, inclus în rocile vulcanice. Sucul gastric conţine HCl în concentraţie de 0,3 %. Foarte răspîndite sînt halogenurile metalice.

#### 11.7.2. Metode de obţinere .

Se cunosc metode comune şi metode speciale de obţinere a hidracizilor halogeniler, în funcţie de natura şi comportarea chimică a fiecăruia :

Sinteza din elemente.

$$X_2 + H_2 \longrightarrow 2\ HX$$

$\Delta H$=-64,8 Kcal/mol(HF);
$\Delta H$=-8,7 Kcal/mol(HBr)
$\Delta H$=-22,1 Kcal/mol(HCl)
$\Delta H$=+ 6,3 Kcal/mol(HI )

Cuajutorul acestei metode se obţine doar HCl şi HBr.

In cazul obţinerii HF reacţia este prea violentă(-252°C şi la întuneric) iar în cazul HI reacţia este reversibilă.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\ HI$$

La 300 °C echilibrul este uşor deplasat spre dreapta cantitatea de HI obţinută fiind mică (19 % ) .

Sinteza acidului clorhidric.

Clorul şi hidrogenul necesari sintezei se obţin prin electroliza NaCl . Gazele nu trebuie să fie perfect uscate căci reacţia nu are loc, urmele de apă catalizînd-o. Gazele se introduc în arzătoare speciale, de cuarţ sau oţel, unde hidrogenul arde în atmosferă de clor. Pentru a se obţine HCl liber de clor, se menţine un exces de 1-2 % hidrogen. Un exces mare de hidrogen -2o % - provoacă explozie. Temperatura flăcării de hidrogen în clor atinge 2400 °C. Acidul clorhidric gazos format este trecut în coloane de absorbţie umplute cu bucăţi de cuarţ, de material ceramic ,stropite cu apă. Apa şi acidul clorhidric circulă în contracurent. Se obţine un randament 85-9o % HCl de 36 % cu densitatea =1,18 .

In locul hidrogenului obţinut electrolitic se mai poate folosi gazul de apă , deci :

$$2\ Cl_2 + 2\ H_2O + C = 4\ HCl + CO_2$$

Pe măsură ce cocsul se consumă trebuiesc adăugate noi cantităţi.

Sinteza acidului bromhidric.

In vederea obţinerii acidului bromhidric se trece un amestec echimolecular de $Br_2$ şi $H_2$ printr-un tub de sticlă încălzit la 600 °C . Tubul de reacţie conţine piatră ponce pentru mărirea suprafeţei de contact şi a accelerării reacţiei. Dacă se utilizează azbest platinat drept catalizator, temperatura de lucru este de 200 °C. In urma arderii hidrogenului în brom ,gazele se trec prin tuburi cu fosfor roşu pentru a reţine bromul nereacţionat.

Reacţia de dezlocuire.

Această reacţie se foloseşte la obţinerea HF şi HCl prin tratarea halogenurilor cu acid sulfuric.

Obţinerea HF se realizează în retorte de fontă sau oţel plumbuit la 200-300 °C :

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ HF$$

Vaporii de HF se lichefiază prin răcire sub 0 °C, cînd se obţine un acid de 70 % concentraţie ,din cauza apei provenită din $H_2SO_4$ concentrat.

Obţinerea HCl ( procedeul Glauber ) are loc în două etape :

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl$$
$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$

Prima etapă se petrece la temperatura camerei, iar a doua etapă la 500 °C . Se foloseşte NaCl solidă şi acid sulfuric concentrat .

Reacţia de dezlocuire nu poate fi folosită la obţinerea HBr şi HI ,căci aceştia avînd caracter reducător acţionează asupra $H_2SO_4$ reducînd-l :

$$2\ HI + H_2SO_4 = I_2 + SO_2 + 2\ H_2O$$

Dacă se folosesc halogenuri de metale alcaline-pămîntoase reacţia este :

$$BaBr_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + HBr$$

In locul acidului sulfuric se foloseşte acid fosforic care nu are acţiune oxidantă.

Hidroliza halogenurilor nemetalice.

Metoda este folosită în vederea obţinerii HBr şi HI. Sînt indicate a se folosi pentahalogenurile de fosfor.

$$2\ P + 5\ Br_2 = 2\ PBr_5 \quad (PI_5)$$
$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5\ HBr \quad (HI)$$

Dacă se foloseşte $PX_3$ atunci reacţia este :

$$PX_3 + 3\ H_2O = H_3PO_3 + 3\ HX$$

Acidul fosforoc este nestabil şi disproporţionează:

$$4\ H_3PO_3 = PH_3 + 3\ H_3PO_4$$

$PH_3$ poate reacţiona cu hidracidul :

$$PH_3 + HI = PH_4I$$ - iodura de fosfoniu solidă care poate înfunda instalaţia.

Din acţiunea hidrogenului sulfurat asupra halogenilor.

Această metodă se foloseşte mai ales în laborator la obţinerea HBr şi HI .

$$H_2S + Br_2 = S + 2\ HBr;\quad H_2S + I_2 = S + 2\ HI$$

Din acţiunea halogenilor asupra unor combinaţii organice. Prin această metodă se obţin hidracizi ca produşi secundari Se foloseşte pentru halogenarea parafina,naftalina, tetralina , antracen, benzen.

$$C_6H_6 + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl\ ;\ C_{1o}H_8 + Br_2 = C_{1o}H_7Br + HBr$$

11.7.3. Proprietăţile hidracizilor halogenilor.

Proprietăţi fizice.

La temperatură obişnuită,hidracizii halogenilor sînt gaze incolore cu miros înţepător.Prin scăderea temperaturii se lichefiază şi se solidifică dînd produşi incolori.

Tabel 11.5.

Proprietăţi fizice ale HX

| Acidul / Proprietăţi | $(HF)_n$ | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| P.t. °C | -83,1 | -114,8 | -86,9 | -5e,7 |
| P.f. °C | +19,5 | -84,9 | -66,8 | -35,4 |
| Dens. g/l | - | 1,639 | 3,644 | 5,789 |
| Solubil.apă % | în orice proporţie | 43 | 69 | 9e |
| Grad ionicit.H-X % | 43 | 17 | 1e,2 | 5,5 |
| Polaritate leg H-X | 1,92 | 1,e3 | e,79 | e,83 |
| Grad disociere. % 1 atm.;3ee°C | - | $3.1e^{-7}$ | e,ee3 | 19 |
| Energ.leg. X-H Kcal/mol | -134,6 | -1e3,2 | -87,5 | -71,4 |
| Grad.disoc. $\alpha$ % în sol e,1 N | 1e | 92,6 | 93,5 | 95 |

Hidracizii perfect puri şi în stare anhidră nu conduc curentul electric, căci moleculele lor prezintă polaritate slabă. Un mediu ionizant ($H_2O$) determină formarea de ioni :

$$HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$$

Toţi hidracizii ( afară de HF ) în soluţie apoasă conduc curentul electric ei fiind total disociaţi. Acidul fluorhidric e acid slab datorită asocierii prin legături de hidrogen. Acidul iodhidric este cel mai puternic acid.

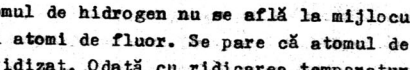
Datorită marii solubilităţi în apă toţi hidracizii halogenilor fumegă intens în aer.

Soluţiile apoase reprezintă amestecuri azeotrope cu maxime ale punctelor de fierbere :

| | HF | HCl | HBr | HI |
|---|---|---|---|---|
| p.f. ( °C) | 112,2 | 1o8,6 | 124,3 | 127 |
| conc. % | 38,2 | 2e,2 | 47,6 | 56,9 |

Dacă la presiune normală se aduc la fierbere soluţii mai diluate decît cele corespunzătoare amestecului azeotrop, distilă întîi apa pînă se ajunge la concentraţia azeotropului. Invers dacă se folosesc soluţii mai concentrate distilă întîi acidul pînă se ajunge la concentraţia azeotropului. Amestecul azeotrop se comportă ca o substanţă pură cu punct de fierbere constant. Aceste amestecuri pot fi concentrate prin barbotare, la rece, de hidracid gazos. Astfel se obţine HF 7o % şi HCl 37-4e%.

Acidul fluorhidric, datorită asocierii sale prin legături de hidrogen prezintă proprietăţi deosebite. El este asociat în toate stările de agregare şi în stare anhidră: $(HF)_n$ cu n=2,3.. ..6 . Molecula se dispune în zig-zag cu unghiul de legătură de 14e° :




Atomul de hidrogen nu se află la mijlocul distanţei dintre doi atomi de fluor. Se pare că atomul de fluor este tetraedric hibridizat. Odată cu ridicarea temperaturii asociaţiile se desfac astfel că la t> 9e °C acidul fluorhidric este monomer.

Acidul fluorhidric dizolvă bine fluorurile alcaline formînd ionul bifluorură $[HF_2]^-$ la care distanţa H-F =1,13 Å iar energia de legătură este -27 Kcal/mol. Se presupune că legătura în acest ion este legătură tricentică ca în hidrurile borului.

Proprietăţi chimice.

Hidracizii halogenilor sînt mai puţin reactivi în stare anhidră decît în soluţie apoasă.

Reacţia cu nemetalele , nu are loc decît la temperatură ridicată şi în puţine cazuri (B,Si,S) . Cu oxigenul reacţia decurge în mod diferit în funcţie de natura acidului :

$$4\ HCl + O_2 \underset{t > 600\ ^\circ C}{\overset{t < 600\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} 2\ Cl_2 + H_2O$$

$$4\ HBr + O_2 \rightleftharpoons 2\ Br_2 + 2\ H_2O \qquad t > 500\ ^\circ C$$

$$4\ HI + O_2 = 2\ I_2 + 2\ H_2O \text{ sub acţiunea luminii}$$

Reacţia cu metalele , decurge cu atît mai uşor cu cît elementul este mai electropozitiv. In stare anhidră ele nu reacţionează decît cu metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase. In soluţii apoase hidracizii atacă aproape toate metalele. HF nu atacă Pt, HCl nu atacă Pb, Ta,Au , HBr nu atacă Au şi Pt.

Metalele cu mai multe stări de oxidare sub acţiunea hidracizilor se transformă în halogenuri inferioare căci aceştia împreună cu hidrogenul degajat menţin atmosferă reducătoare.

$$Mg + 2\ HCl = MgCl_2 + H_2$$

$$Fe + 2\ HCl = FeCl_2 + H_2$$

Metalele aflate după hidrogen în seria activităţii chimice sînt atacate de hidracizi numai în prezenţa oxigenului :

$$2\ Cu + 4\ HCl + O_2 = 2\ CuCl_2 + 2\ H_2O$$

Reacţia cu oxizii , decurge uşor în cazul oxizilor elementelor grupelor I A , II A , oxizii de Sn , ai unor metale tranziţionale. HF atacă uşor şi $SiO_2$ , $B_2O_3$.

$$B_2O_3 + 6\ HF = 2BF_3 + 2\ H_2O$$

$$SiO_2 + 4\ HF = SiF_4 + 2\ H_2O$$

$$CaO + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + 2\ HCl = ZnCl_2 + H_2O$$

Caracterul reducător.

Toţi hidracizii halogenilor au caracter reducător, puterea reducătoare crescînd odată cu creşterea lui Z ; în consecinţă cel mai puternic reducător este HI şi sărurile sale . In cazul aceleiaşi combinaţii , produşii de reducere sînt diferiţi în funcţie de tipul hidracidului .

$$H_2SO_4 + 2\ HBr = SO_2 + Br_2 + 2\ H_2O$$

$$H_2SO_4 + 8\ HI = H_2S + 4I_2 + 4\ H_2O$$

$H_2O_2 + 2HBr = Br_2 + 2H_2O$ ; $HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O$

$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$

## 11.8. Halogenuri.

Halogenurile sînt combinaţii binare ale halogenilor cu alte elemente-nemetale şi metale.

### 11.8.1. Metode de obţinere a halogenurilor.

Halogenurile metalice şi nemetalice se pot obţine prin mai multe metode, şi anume :

a. acţiunea halogenilor asupra elementelor

$2P_{roşu} + 3Cl_2 = 2PCl_3$ ; $2S + Cl_2 = S_2Cl_2$

$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$ ; $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$

b. acţiunea halogenilor asupra oxizilor

$Al_2O_3 + 3C + 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$ ; $Cr_2O_3, Fe_2O_3$

$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$ ; $SnO_2, ZrO_2$

c. acţiunea acizilor halogenaţi asupra elementelor

$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$ ; $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$

$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ ; $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2$

d. acţiunea hidracizilor asupra oxizilor, sărurilor

$MgO + 2HCl = MgCl_2 + H_2O$ ; $ZnO + 2HCl = ZnCl_2 + H_2O$

$P_4O_{10} + 12HCl = 4POCl_3 + 6H_2O$ ; $Bi_2O_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O$

$MnCO_3 + 2HCL = MnCl_2 + CO_2 + H_2O$ ; $MnC_2O_4 + 2HCl = MnCl_2 + CO + CO_2 + H_2O$

### 11.8.2. Proprietăţile halogenurilor.

In funcţie de natura legăturii chimice, halogenurile se clasifică astfel:

- halogenuri ionice,
- halogenuri covalente,
- halogenuri complexe.

#### Halogenuri ionice.

Acest tip de halogenuri formează elementele grupelor I A şi II A ( cu excepţia Be) precum şi elementele tranziţionale la stările inferioare de oxidare ($Mn^{II}$, $Ni^{II}$, CuII ). Ele cristalizează în reţele ionice, au puncte de topire şi fierbere ridicată, stabilitate termică ridicată. Majoritatea halogenurilor ionice sînt uşor solubile în apă şi unele din ele prezintă cristalohidraţi: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Se cunosc cîteva halogenuri insolubile în apă: AgX (X=Cl, Br, I), fluorurile

metalelor alcalino-pămîntoase ,halogenurile de Pb(II).

Halogenuri covalente

Beriliul şi elementele gr,III A-VII A formează halogenuri cu caracter covalent .De asemenea ,halogenuri covalente formează şi elementele tranziţionale la stările superioare de oxidare. Halogenurile formate de elementele deficitare în electroni ( Be şi elementele gr. III A ) sînt dimere sau polimere şi prezintă legătură tricentrică. Excepţie fac $BF_3$ ,$BCl_3$ şi $AlF_3$. Halogenurile covalente formate de elementele gr. IV A-VII A şi ale elementelor tranziţionale la stări maxime de oxidare,sînt combinaţii lichide,hidrolizabile, greu solubile în apă, cu temperaturi de topire şi de fierbere mici.

$SiCl_4+2H_2O=SiO_2+4HCl$ ; $PCl_5+H_2O=POCl_3+2HCl$

$TiCl_4+2H_2O=TiO_2+4HCl$ ; $WCl_6+4H_2O \rightleftharpoons H_2WO_4+6HCl$

Halogenuri complexe

Unele halogenuri covalente formate de elemente perioadelor $n \geq 3$ ale grupelor A,precum şi de unele elemente tranziţionale, au capacitatea de a coordina suplimentar ioni de halogenură,formînd astfel halogenocomplecşi. Agentul cel mai puternic complexant este fluorul şi,cu ionul $F^-$ se atinge maximul de coordinaţie în halogenoanioni :

$SiF_4 + 2F^- = [SiF_6]^{2-}$ ; $PF_5 + F^- = [PF_6]^-$

$SnCl_4 + 2Cl^- = [SnCl_6]^{2-}$ ; $SbF_5 + F^- = [SbF_6]^-$

Si în cazul metalelor tranziţionale se cunosc mulţi halogenoanioni : $[CrCl_6]^{3-}$ ,$[MnCl_6]^{4-}$ ,$[FeF_6]^{3-}$ ,etc.

De multe ori halogenocomplecşii sînt mult mai stabili decît halogenurile simple ,complexarea stabilizînd astfel starea de de oxidare.

11.9. Domenii de utilizare

Atît hidracizii cît şi sărurile lor sînt foarte mult utilizaţi în diferite industrii.

Acidul fluorhidric este utilizat la obţinerea criolitei artificiale,lagravarea sticlei,curăţirea fontei de nisip.

Acidul clorhidric este utilizat la obţinerea halogenurilor metalice şi organice ,în industria coloranţilor,a maselor plastice ,industria farmaceutică .

Acidul bromhidric este puţin utilizat ca atare; bromurile sînt utilizate în fotografie ,medicină,industria coloranţilor.

Acidul iodhidric de asemenea nu este utilizat ca atare ; iodurile sînt utilizate în medicină, fotografie şi ca agenţi de reducere.

## 11.10 Compuşii halogenilor la starea de oxidare +I.

La starea de oxidare +I doar clorul şi bromul formează oxizi ($Cl_2O$ , $Br_2O$ ), cunoscîndu-se în schimb oxoacizii-HXO.

Oxizii sînt combinaţii nestabile, foarte oxidante.

Oxoacizii sînt deasemenea combinaţii nestabile, se cunosc doar în soluţie şi au caracter oxidant .Sînt acizi slabi, aciditatea scăzînd în seria $ClO^- > BrO^- > IO^-$.

Sunt combinații enclatrum

### 11.10.1 Oxizii de clor şi brom - $Cl_2O$ , $Br_2O$

Aceşti oxizi se obţin prin acţiunea halogenului asupra oxidului de mercur uscat :

$$2HgO + 2X_2 = HgO.HgX_2 + X_2O$$

$Cl_2O$ este un gaz galben-brun, care la $+2^oC$ condensează într-un lichid roşu-brun. Este exploziv şi se descompune în elemente :

$$2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2 \qquad \Delta H = 17,93 \text{ Kcal/mol}$$

Este solubil în apă ;1 volum de apă dizolvînd 200 volume de $Cl_2O$; soluţia obţinută este de culoare galben-deschis şi conţine acid hipocloros.

$Br_2O$ este un lichid brun-închis ce se solidifică la $17,4^oC$. Structura acestor oxizi este unghiulară ,iar unghiul XOX = 111°

Amîndoi oxizii reacţionează cu apa şi cu alcaliile la rece :

$$X_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HXO \quad ; \quad X_2O + NaOH = 2NaOX + H_2O$$

Oxizii formaţi de clor şi brom sînt combinaţii foarte oxidante :explodează în amestec cu $H_2$, $NH_3$, $SH_2$ ; în prezenţa S,Se,P,As,C se aprind . $Br_2O$ are acţiune bromurantă.

$Cl_2O$ reacționează cu explozie în $CS_2$, $CCl_4$ + $H_2O$ → 250h + $CO_2$

### 11.10.2. Acizii HXO (HClO,HBrO,HIO)

Acizii oxigenaţi ai halogenilor la starea de oxidare +I ( Ac.hipocloros, ac.hipobromos, ac. hipoiodos ) se obţin prin acţiunea halogenului asupra suspensiei apoase de $HgO$, $Ag_2O$

Acizii HXO sunt instabili și nu au putut fi obținuți în stare pură. HIO este cel mai instabil.

Acidul HClO nu poate fi izolat de la care sol oxigenul el se descompune în HCl și $O_2$ în parte dispr

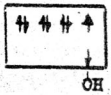
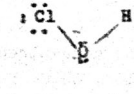


$$Ag_2O + 2X_2 + H_2O = 2HXO + 2AgX$$

$$2HgO + 2X_2 + H_2O = 2HXO + HgX_2.HgO$$

E necesar a se introduce $Ag_2O$ sau HgO pentru a reține HX sub formă de sare insolubilă. Reacțiile trebuie efectuate la rece. Soluțiile sînt gălbene, nestabile.

Structura acestor acizi este unghiulară:

Cl $3s^2\ 3p^5$  $sp^3$ 

au structu pseudo - tetraedrica

Toți acești acizi nu se cunosc decît în soluție. Lumina, căldura, $MnO_2$, burete Pt, descompunîndu-i

$2HXO = 2HX + O_2$ - lumină, $MnO_2$, lumină UV

$3HXO = {}_2HX + HXO_3$ - la ușoară încălzire (în sol acide).

$2HClO = Cl_2O + H_2O$ - la cald în prezența deshidratanților.

$5\,HXO \xrightarrow{t^\circ} 2X_2 + HXO_3 + 2H_2O$ ($X = Br, I$)

Sînt acizi slabi; tăria și stabilitatea scade în seria $ClO^- > BrO^- > IO^-$

Acidul hipoiedos disociază după tip amfoter:

$HO^- + I^+ \rightleftharpoons HIO \rightleftharpoons H^+ + IO^-$, constanta de disociere acidă fiind puțin mai mică decît cea bazică

$$K_a = \frac{[H^+]\,[IO^-]}{[HIO]} = 3.10^{-11} \quad ; \quad K_b = \frac{[HO^-]\,[I^+]}{[HIO]} = 3.10^{-10}$$

Disproporționarea HIO este mult influențată de mediu:

- mediu acid sau neutru: $5\,HIO = 2I_2 + HIO_3 + 2H_2O$
- mediu puternic alcalin $3HIO = HIO_3 + 2HI$

Toți acești acizi sînt oxidanți, caracterul oxidant crescînd în seria $(ClO^- < BrO^- < BrO^- < IO^-)$ ? $ClO^- > BrO^- > IO^-$

$$HClO + H_2O_2 = HCl + O_2 + H_2O$$

$$HBrO + HBr = Br_2 + H_2O$$

$$5\,HClO + I_2 + H_2O = 2HIO_3 + 5HCl$$

11.10.3. Sărurile acizilor HXO (hipocloriți, hipobromiți, hipoiodiți)

Se obțin prin acțiunea halogenului asupra hidroxizilor alcalini la rece

$$X_2 + {}_2NaOH = NaX + NaXO + H_2O$$

Aceste săruri se obțin amestecate cu halogenurile corespunzătoare de care se separă prin concentrarea soluției în vid la 35° cînd

In mod analog HBrO și HIO nu pot fi obținute prin acțiunea bromului asupra apei. Cum vedeți că $SO_2$ reduce $MnO_2$ în $MnSO_4$ și $SO_3^{2-}$ în $SO_4^{2-}$ și $MnO_2$ în $Mn^{2+}$ și $H_2O$

$2HBrO + SO_3^{2-} = Br^- + SO_4^{2-} + 2H^+$ și $NaClO + Na_2SO_3 + 2NaOH = NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$

cristalizează NaX.

Ca şi acizii corespunzători au acţiune oxidantă şi sînt nestabili termic, suferind procese de disproporţionare:

$$3\ NaXO = 2NaX + NaXO_3$$

In soluţie apoasă suferă hidroliză alcalină.

Hipocloritul de sodiu - NaClO

Este una din sărurile importante ale acidului hipocloros. Se obţine din acid hipocloros neutralizat cu hidroxid de sodiu

$$NaOH + HClO = NaClO + H_2O$$

Se concentrează soluţia în vid la 35°C cînd apar cristale de $NaClO \cdot 6H_2O$. La cald hipocloriţii alcalini suferă reacţii de descompunere şi de disproporţionare

$$2NaClO = 2NaCl + O_2$$

$$3NaClO = 2NaCl + NaClO_3$$

Ca şi acidul hipocloritul de sodiu are acţiune oxidantă

$$2Fe(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2Fe(OH)_3 + NaCl$$

$$H_2S + NaClO = S + NaCl + H_2O$$

Datorită capacităţii lor oxidante soluţiile de hipoclorit de sodiu sînt folosite ca agenţi desinfectanţi, decoloranţi.

Clorura de var ($CaOCl_2$) şi hipocloritul de calciu ($Ca(OCl)_2$)

Dacă se barbotează clor prin suspensie de $Ca(OH)_2$ şi se evaporă soluţia în vid se obţine hipocloritul de calciu $Ca(OCl)_2 \cdot 4H_2O$.

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

$Ca(OCl)_2 \cdot 4H_2O$ este un produs solid cu 85% clor activ, cu acţiune oxidantă.

Dacă se trece un curent de clor peste CaO sau $Ca(OH)_2$ se obţine şi alt produs cu formula $CaOCl_2$ - clorura de var

$$CaO + Cl_2 = CaOCl_2$$

Formula structurală a fost discutată căci ea prezintă proprietăţi diferite de ale hipocloritului de calciu precum şi a unui amestec de $CaCl_2$ şi $Ca(OCl)_2$. La 70°C $CO_2$ din aer eliberează tot clorul din compus, alcoolul etilic nu extrage $CaCl_2$, iar cantitatea de clor activ e numai de 36 - 39%.

Formula propusă pentru acest compus este $Ca<^{OCl}_{Cl}$, deci cei doi atomi de clor sînt în stări de oxidare diferită ( - I şi + I).

Produsului comercial i se dă compoziţia $[3CaCl(OCl).Ca(OH)_2] \cdot 5H_2O$. Are acţiune oxidantă, decolorantă, dezinfectantă, eliberînd clor chiar cu apă şi cu $CO_2$.

$$CaOCl_2 + H_2O = Ca(OH)_2 + Cl_2$$
$$CaOCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$$
$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2 + H_2O$$

## 11.11. Compușii oxigenați ai halogenilor la starea de oxidare + III

La această stare de oxidare cu certitudine se cunoaște acidul cloros - $HClO_2$ . In cazul bromului se cunosc doar bromiți ($Ba(BrO_2)_2$), iar în cazul iodului nu se cunoaște niciun compus de acest tip.

Acidul cloros - $HClO_2$

Acidul cloros se obține din clorit de bariu tratat cu $H_2SO_4$ diluat sau din $ClO_2$ și $H_2O_2$ :

$$Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HClO_2$$
$$2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2$$

Acidul cloros se cunoaște numai în soluție apoasă fiind nestabil. Soluția se îngălbenește repede căci suferă reacțiile:

$$8\ HClO_2 = 6ClO_2 + Cl_2 + 4H_2O$$
$$3\ HClO_2 = 2HClO_3 + HCl$$

Este un acid mai puternic decît acidul carbonic avînd $K=1,01.10^{-2}$ ($23^oC$)

Cloriții se obțin din tratarea dioxidului de clor cu hidroxizi alcalini:

$$2ClO_2 + 2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Se tratează soluția cu etanol în care cloritul se dizolvă iar cloratul precipită.

Se mai pot obține cloriți liberi de cloraţi cu ajutorul $H_2O_2$

$$2ClO_2 + 2NaOH + H_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2 + 2H_2O$$ sau din
$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$$

Cloriții sînt mai puțin oxidanți decît acidul cloros.

La cald ei disproporționează

$$3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$$

Oxidează ușor multe combinații anorganici și produc explozie cu unele combinații organice ( zahăr)

$\mathcal{E}^o_{el} = +1,56\ V$
$$NaClO_2 + 2Na_2SO_3 = NaCl + 2Na_2SO_4$$
$$NaClO_2 + 4KI + 2H_2O = NaCl + 2I_2 + 4KOH$$

Cloriții sînt folosiți ca agenți oxidanți, decoloranți (pentru albirea firelor de in, bumbac și a multor tipuri de

de fibre sintetice).

11.12. Compuşii halogenilor la starea de oxidare + IV

La starea de oxidare+IV halogenii formează doar oxizi: $ClO_2$ şi $(BrO_2)_n$ . Mai mult studiat este dioxidul de clor.

Dioxidul de clor - $ClO_2$

Acest oxid se obţine prin acţiunea $H_2SO_4$ concentrat asupra $KClO_3$ solid la 50°C:

$$KClO_3 + H_2SO_4 = HClO_3 + KHSO_4$$

$$_3HClO_3 = HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

Din acest amestec se distilă vapori galbeni care se condensează într-un lichid roşu-brun.

Se mai poate obţine prin încălzirea la 60°C a unui amestec de $KClO_3$ cu $H_2C_2O_4$ :

$$2HClO_3 + H_2C_2O_4 = 2\,ClO_2 + {}_2CO_2 + 2H_2O$$

Se prezintă ca un gaz galben verzui care la +11°C trece în lichid roşu-brun; acesta la - 59°C se solidifică în cristale roşii.

Molecula este monomeră şi paramagnetică cu structura

$$\cdot\ddot{Cl}\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix} \qquad \sphericalangle ClOCl = 118^\circ 5'$$

Este foarte nestabil; încălzit peste 100°, sub acţiunea luminii, a lovirii, în prezenţa substanţelor organice se descompun cu explozie; prezenţa ē neîmperechiat explică dimerizarea:

$$2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2 \; ; \quad 2ClO_2 \rightleftharpoons Cl_2O_4$$

Reacţionează cu apa suferind disproporţionare

$$2\,ClO_2 + {}_2NaOH = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Este un oxidant puternic

$$ClO_2 + P + 2H_2O = H_3PO_4 + HCl$$

$$2ClO_2 + 10\,KJ + 8HCl = 5I_2 + 10KCl + 4H_2O$$

Dacă se amestecă $KClO_3$ cu $H_2SO_4$ concentrat şi o substanţă organică (glucoză, zaharoză, amidon) are loc o reacţie explozivă

$$4KClO_3 + C_6H_{12}O_6 + {}_2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 2KCl + 2HCl + 6CO_2 + 6H_2O$$

Datorită capacităţii sale oxidante se foloseşte ca agent dezinfectant, deodorant, decolorant. Este superior clorului în acţiunea bactericidă şi de aceea se foloseşte la sterilizarea apei de băut, la albirea produselor alimentare (făină, grăsimi, uleiuri).

## 11.13. Compuşii halogenilor la starea de oxidare +V

La starea de oxidare +V se cunoaşte un singur oxid $-I_2O_5$ - şi acizii $HXO_3$ (X = Cl,Br,I) , precum şi sărurile corespunzătoare.

### 11.13.1. Anhidrida iodică - $I_2O_5$-

Se obţine prin încălzirea $HIO_3$ în curent de oxigen la 200°C, sau în curent de aer la 235 - 240°C.

$$2HIO_3 \rightleftharpoons I_2O_5 + H_2O$$

Este o pulbere albă, cu apa reface acidul iodic.

Încălzită la t> 250°C se descompune în elemente

$$2I_2O_5 = 2I_2 + 5O_2$$

Are acţiune oxidantă fiind redus uşor de C,CO,$H_2$

$$I_2O_5 + 5H_2 = I_2 + 5H_2O$$

$$2I_2O_5 + 5C = 2I_2 + 5CO_2$$

$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

### 11.13.2. Acizii de tipul $HXO_3$ ($HClO_3$, $HBrO_3$, $HIO_3$)

Se cunosc toţi aceşti acizi: acidul cloric, bromic, iodic.

Se pot obţine pe mai multe căi:

- din săruri de bariu cu acid sulfuric

$$Ba(XO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HXO_3$$

Se filtrează $BaSO_4$ iar soluţiile se concentrează în vid pînă la 50% ($HClO_3$, $HBrO_3$) sau pînă ce acidul cristalizează ($HIO_3$).

In cazul $HClO_3$ şi $HBrO_3$ nu se poate face concentrarea mai mult căci se descompun

$$3HClO_3 = HClO_4 + Cl_2 + 2O_2 + H_2O$$

$$4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$$ ($HBrO_3$ nu poate disproporţiona)

- oxidarea halogenilor ($Br_2$,$I_2$) cu soluţie apoasă de $Cl_2$ în prezenţa $Ag_2O$ sau HgO

$$Br_2 + 5Cl_2 + 5HgO + H_2O = 5HgCl_2 + 2HBrO_3$$

$$Br_2 + 5Cl_2 + 5Ag_2O + H_2O = 10AgCl + 2HBrO_3$$

- acidul iodic şi prin oxidarea iodului cu acid azotic sau cu $KClO_3$ la cald

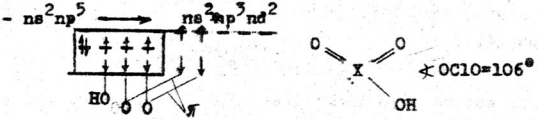
$$3I_2 + 10HNO_3 = 6HIO_3 + 10\,NO + 2H_2O$$

$$3I_2 + 5KClO_3 + 3H_2O = 6HIO_3 + 5KCl$$

Proprietăţi

Acidul cloric şi acidul bromic se cunosc numai în soluţiile de concentraţie pînă la 50%. Acidul iodic este un solid alb, solubil în apă, mult mai stabil decît omologii săi.

Structura acestor acizi este tetraedrică cu halogenul $sp^3$ hibridizat




La cald acesti acizi se descompun.

Acidul cloric disproporţionează pe cînd acidul bromic nu, căci bromul nu formează compuşii oxigenaţi superiori stării de oxidare + V.

La cald, începînd cu punctul de topire (110°C) $HIO_3$ se descompune eliminînd apă, iar la t > 195°C trece în anhidrida iodică.

$$6HIO_3 \xrightarrow[t > 110^\circ C]{-2H_2O} 2(HI_3O_8) \xrightarrow[t > 195^\circ C]{-H_2O} 3I_2O_5$$

Toţi aceşti acizi sînt tari şi oxidanţi. Odată cu coborîrea în grupă caracterul oxidant scade. Toţi aceşti acizi oxidează halogenurile, sulfurile, sulfiţii.

$$HXO_3 + 5HX = 3X_2 + 3H_2O$$

$$2HXO_3 + 5H_2S = X_2 + 5S + 6H_2O$$

$$HXO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + HX$$

$$HXO_3 + 5SO_2 + 4H_2O = X_2 + 5H_2SO_4$$

$$2HClO_3 + I_2 = Cl_2 + 2HIO_3$$

11.13.3. Sărurile acizilor $HXO_3$ - clorati, bromati, iodati

Sărurile corespunzătoare se obţin fie prin tratarea soluţiilor calde de hidroxizi (70°C) cu halogen, fie prin electroliza la cald a soluţiilor concentrate de halogenuri (exemplu, NaCl 30% la 70°C)

$$6KOH + 3X_2 = KXO_3 + 5KX + 3H_2O$$

In soluţiile calde se formează amestec de $KXO_3$ şi KX ce la răcire separă $KXO_3$, căci sînt mai puţin solubili decît KX.

Cloraţii, bromaţii, iodaţi metalelor alcaline sînt săruri albe, puţin solubile în apă la rece şi solubile la cald.

Sărurile de Ag,Hg şi Pb sînt puţin solubile în apă.

La încălzire toate aceste săruri se descompun, stabilitatea lor termică crescînd în seria $ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$. Datorită capacităţii lor de descompunere şi de eliberare de oxigen sînt oxidante în stare anhidră şi la cald.

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2 \qquad t = 365 - 400^oC$$

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \qquad t = 500^oC$$

$$KClO_4 = KCl + 2O_2 \qquad t = 610^oC$$

In prezenţa catalizatorilor ($MnO_2$, $Fe_2O_3$, $Cu_2O_3$, CuO, $Ag_2O$) descompunerea are loc la temperatură mai coborîtă şi după altă schemă.

$$2KClO_3 + 6MnO_2 \longrightarrow \underset{\text{nestabil}}{2KCl + 6MnO_3} \longrightarrow 2KCl + 6MnO_2 + 3O_2$$

$$2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$$

$$2KIO_3 = 2KI + 3O_2$$

Sărurile de amoniu se descompun cu explozie

$$2NH_4BrO_3 \longrightarrow N_2 + Br_2 + O_2 + 4H_2O$$ (la fel se descompun şi $NH_4IO_3$)

In amestec cu substanţe uşor oxidabile (S,P) explodează la lovire, frecare. $KClO_3$ solid amestecat cu Al pulbere explodează la lovire. Amestecul de 75% $KClO_3$ + 12,5%S+12,5C este sensibil la foc şi brizant.

$$2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$$

$$2KClO_3 + 3C = 2KCl + 3CO_2 \qquad t \sim 500^o$$

Cu $H_2SO_4$ concentrat cloraţii reacţionează exploziv datorită $ClO_2$ degajat:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + HClO_4 + 2ClO_2 + H_2O$$

Cu $HNO_3$ la cald au loc reacţii violente:

$$2KClO_3 + 4HNO_3 = Cl_2 + 4O_2 + 2NO + 2KNO_3 + 2H_2O$$

In mediu acid toate sărurile $MXO_3$ oxidează halogenurile MX

$$MXO_3 + 5MX + 3H_2SO_4 = 3X_2 + 3M_2SO_4 + 3H_2O$$

11.13.4.. Domenii de utilizare

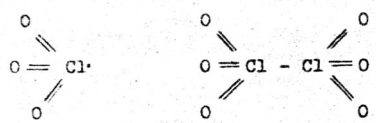
Datorită capacităţii lor oxidante, unii compuşi ai halogenilor de la starea de oxidare +V se utilizează în industria coloranţilor, explozibililor, chibriturilor, pirotehnie, medicină (desinfectanţi), agronomie (erbicide).

### 11.14. Compuşii halogenilor la starea de oxidare + VI

In mod cert doar clorul formează un oxid ($ClO_3$) sau $Cl_2O_6$. Acest oxid se obţine din $ClO_2$ şi $O_3$ răcit cu ghiaţă.

$$2ClO_2 + 2O_3 = Cl_2O_6 + 2O_2$$

Este un lichid roşu închis care fumegă în aer, cu p.t. = +3,5°C, iar p.f. = 230°C. In stare de vapori este monomer şi paramagnetic, iar în stare lichidă este dimer şi diamagnetic, structura fiind:



$$2ClO_3 \rightleftharpoons Cl_2O_6$$

In stare foarte pură este stabil, însă începînd cu 15°C începe descompunerea:

$$Cl_2O_6 = Cl_2 + 3O_2$$

In prezenţa substanţelor organice explodează chiar la temperaturi coborîte ( -78°C în prezenţa alcoolului etilic).

Reacţionează cu apa cu violenţă

$$Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$$

### 11.15. Compuşii halogenilor la starea de oxidare + VII

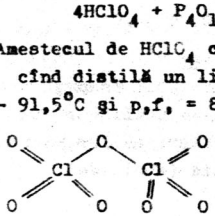
La starea de oxidare +VII halogenii formează oxizi ($Cl_2O_7$) şi oxiacizi ($HXO_4$, $H_5IO_6$, $H_3IO_5$, $H_4I_2O_9$). Bromul nu formează compuşi la această stare de oxidare.

#### 11.15.1. Heptoxidul de clor $Cl_2O_7$

Acest oxid este anhidrida acidului percloric şi se obţine prin deshidratarea acestuia cu $P_2O_5$:

$$4HClO_4 + P_4O_{10} = 4HPO_3 + 2Cl_2O_7$$

Amestecul de $HClO_4$ cu $P_4O_{10}$ se încălzeşte cu precauţie la 85°C cînd distilă un lichid uleios incolor - $Cl_2O_7$. Are p.t. = - 91,5°C şi p.f. = 82°C, structura fiind :



$\sphericalangle$ Cl O Cl = 128°

La lovire sau încălzire explodează

$$2Cl_2O_7 = 4ClO_2 + 3O_2$$
$$\longrightarrow 2Cl_2 + 4O_2$$

Cu apa formează acid percloric

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

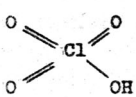
### 11.15.2. Acidul percloric și sărurile sale ( $HClO_4$ , $M^I ClO_4$ )

Acidul percloric este unul din cei mai importanți compuși ai clorului. Se obține din perclorat de potasiu și acid sulfuric concentrat, în exces, la rece:

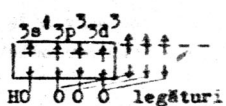
$$KClO_4 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HClO_4$$

Pentru a obține $HClO_4$ în soluție se distilă amestecul de $KClO_4$ și $H_2SO_4$ concentrat la 100 mm Hg în curent de vapori de apă.

Acid percloric anhidru se obține prin distilarea unui amestec de $HClO_4$ 73% cu oleum 20% la 75°C și 1 mm Hg. Este un lichid incolor, fumegător, volatil. Structura este tetraedrică




Cl $3s^2 3p^5$ ⟶




Încălzit acidul percloric se colorează în roșu datorită descompunerii, iar la 90° explodează

$$2HClO_4 = Cl_2O_7 + H_2O$$
$$2Cl_2O_7 = 4ClO_2 + 3O_2$$

Este foarte avid de apă cu care se amestecă cu mare degajare de căldură. In soluții apoase este mult mai stabil decît în stare anhidră. In contact cu unele metale sau substanțe organice (hîrtie, lemn, cărbune) se aprinde cu explozie.

E un acid tare, cel mai tare acid cunoscut.

Are un caracter oxidant numai în stare anhidră sau în soluții foarte concentrate (72%); soluțiile apoase nu manifestă caracter oxidant. Cu zinc formează percloratul corespunzător, hidrogenul născînd nu reduce anionul $ClO_4^-$ .

$$Zn + {}_2HClO_4 = Zn(ClO_4)_2 + H_2$$

Reducătorii puternici totuși îl reduc la anionul $Cl^-$

$$8TiCl_3 + HClO_4 + 7HCl = 8\ TiCl_4 + 4H_2O$$

Cu apa acidul percloric formează un amestec azestrop - 72% $HClO_4$, cu p,f, = 203°C.

Sărirele acidului percloric, perclorații, se obțin prin:

- acțiunea acidului asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor,
- prin oxidarea anodică a cloraților,
- prin încălzirea cloraților

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \quad - 500^oC$$

Topitura se extrage cu apă, KCl trece în soluție, iar $KClO_4$ fiind puțin solubil, rămîne ca precipitat.

Cea mai importantă sare e $KClO_4$ o sare albă, puțin solubilă în apă, ce la 610°C se descompune după recția:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

Termic este mai stabil ca $KClO_3$.

Percloratul de potasiu este folosit la prepararea explozivilor. Percloratul de amoniu este un exploziv de siguranță folosit în industria minieră, în pirotehnie. La explozie dă temperaturi puțin ridicate

$$2NH_4ClO_4 = 2HCl + N_2 + 5/2\ O_2 + 3H_2O$$

### 11.15.3. Acizii periodici

La starea de oxidare + VII iodul formează o serie de acizi- acizii periodici:

$HIO_4$ - acidul metaperiodic

$H_3IO_5$ - acidul mezoperiodic ipotetic ce nu cunoaște; există $Ag_3IO_5$

$H_5IO_6$ - acidul ortoperiodic

$H_4I_2O_9$ - acidul dimezoperiodic

Acidul cel mai stabil, care s-a izolat, este acidul ortoperiodic, $H_5IO_6$ sau $IO(OH)_5$.

Se obține prin oxidarea electrolitică a acidului iodic sau oxidarea chimică a iodatului de sodiu:

$$NaIO_3 + 3\ NaOH + Cl_2 = Na_2H_3IO_6 + 2NaCl$$

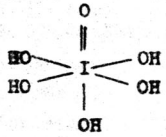
Periodatul acid de sodiu este insolubil în apă. Pentru a se obține acidul, se tratează suspensia obținută mai sus cu $AgNO_3$ și apoi, prin soluție se trece un curent de clor

$$Na_2H_3IO_6 + 5AgNO_3 = \underset{\text{precip. negru}}{Ag_5IO_6} + 2NaNO_3 + 3HNO_3$$

$$2Ag_5IO_6 + 5Cl_2 + 5H_2O = 2H_5IO_6 + 10AgCl + 5/2O_2$$

Acidul ortoperiodic este o substanță solidă, incoloră, higros-

copică. I se mai dă formularea $IO(OH)_5$ structura fiind octaedrică.



Acidul ortoperiodic încălzit la $t > 130^{\circ}$ se descompune

$$2H_5IO_6 = I_2O_5 + O_2 + 5H_2O$$

Încălzit cu precauţie la 100°C şi 12 mm Hg presiune se obţine acidul metaperiodic - $HIO_4$ - nestabil, care la 110° se descompune şi el:

$$2HIO_4 = (I_2O_7) + H_2O$$

$$(I_2O_7) \longrightarrow I_2O_5 + O_2$$

Acidul ortoperiodc încălzit la 80°C în vid trece în acidul diperiodc (dimezoperiodic) ce totuşi nu a fost izolat.

$$2H_5IO_6 = H_4I_2O_9 + 3\,H_2O$$

Acidul ortoperiodic este un acid slab pentabazic . Este un oxidant puternic oxidînd $Mn^{2+}$ la $MnO_4^-$. Corespunzător acestui acid se cunosc mai multe săruri: $Na_5IO_6$, $Na_3H_2IO_6$, $Na_2H_3IO_6$.

Acidul metaperiodic $HIO_4$ nu se cunoaşte, în schimb existenţa metaperiodaţilor nu este pusă la îndoială; cel mai important periodat este $KIO_4$. Sînt substanţe puternic oxidante

$$5KIO_4 + I_2 + H_2O = 5\,KIO_3 + 2HIO_3$$

$$KIO_4 + H_2SO_3 = KIO_3 + H_2SO_4$$

$$3KIO_4 + 2MnO_2 + 2KOH = 2KMnO_4 + 3KIO_3 + H_2O$$

$$\mathcal{E}^{\circ}_{el} \quad I^{+VII}/I^{+V} = +1,6\ V\ (H^+)\ ;\ +0,7\ (V)\ (HO^-)$$

Periodatul de potasiu se obţine prin oxidarea $KJO_3$ :

$$2KIO_3 + 2Cl_2 + 6KOH = K_4I_2O_9 + 4KCl + 3H_2O$$

$$K_4I_2O_9 + 2HNO_3 = 2KIO_4 + 2KNO_3 + H_2O$$

## CAP.12. ELEMENTELE GRUPEI VI A

### 12. 1.Caracterе generale.

In grupa VI A asistemului periodic se află elementele: oxigenul,sulful,selenul ,telurul şi poloniul.In stratul de valenţă valenţă ele au 6 electroni ,structura electronică generală a grupei fiind $ns^2np^4$.Caracterele generale ale elementelor acestei grupe sînt prezentate în tabelul 12.1.

Tabelul 12.1.

| Element | Simbol | Număr atomic | Inveliş de electroni | Electronegat.X | Afinit. pt.e eV | Stări de oxidare |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Oxigen | O | 8 | $[He]\,2s^2 2p^4$ | 3,5 | -7,28 | -II,-I,0 |
| Sulf | S | 16 | $[Ne]\,3s^2 3p^4$ | 2,5 | -3,44 | -II,0,+IV,+V,+VI |
| Selen | Se | 34 | $[Ar]\,3d^{10} 4s^2 4p^4$ | 2,4 | -4,21 | -II,0,+IV,+VI |
| Telur | Te | 52 | $[Kr]\,4d^{10} 5s^2 5p^4$ | 2,1 | - | -II,0,+IV,+VI |
| Poloniu | Po | 84 | $[Xe]\,4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$ | 1,76 | - | -II,0,+IV,+VI |

#### 12.1.1. Proprietăţile elementelor.

Elementele gr. VI A sînt mai puţin reactive decît halogenii,fapt dovedit şi de modul de răspîndire în natură :oxigenul şi sulful se găsesc şi în stare liberă nu numai sub formă de combinaţii.Dintre elementele gr. VI A doar oxigenul se află sub formă gazoasă ,cu moleculă diatomică; celelalte elemente se află în stare solidă.

Odată cu creşterea numărului atomic Z valorile electronegativităţilor scad simţitor,ceea ce determină trecerea de la caracter net nemetalic ($O_2$,S) la caracter metalic (Te).Toate elementele gr. VI A prezintă forme alotropice : $O_2$-$O_3$,$S_8$-$S_n$, $Se_8$-$Se_n$; Se metalic,cenuşiu e izomorf cu Te.

Din punct de vedere chimic doar oxigenul prezintă numai caracter oxidant ; forma $O_3$ este foarte oxidantă $\mathcal{E}^o_{el}$=+2,07 V*) Sulful prezintă atît caracter oxidant cît şi reducător:

$S + Zn = ZnS$ ; $Se + Mg = MgSe$ ;

$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$ ; $Te + 2HNO_3 + 2H_2O = Te(OH)_6 + 2NO$

#### 12.1.2. Stări de oxidare negative.

Elementele gr. VI A prezintă compuşi la st.de oxid. -I şi -II ; $E^o + 2e^- = E^{2-}$

Aceste combinaţii au,fie caracter covalent polar($H_2E$, $H_2E_n$) fie caracter ionic ($M_2E$, $M_2E_n$).

Ioni simpli $E^{2-}$ ,stabili,se cunosc doar pentru S,Se,Te în soluţii alcaline ; ionul $O^{2-}$ este stabil doar în compuşii în stare solidă ,căci în prezenţa apei trec în ioni $HO^-$

$$O^{2-} + H_2O = 2HO^-$$

Hidrurile-$EH_2$ sînt combinaţii volatile,cu caracter covalent polar,mai puţin polare decît hidracizii halogenilor.Hidrurile $EH_2$ au caracter reducător ce creşte pe măsură creşterii valorii Z.In acelaşi sens scade stabilitatea termică : $H_2O$ se descompune în elemente la 1000-1200°C pe cînd $H_2Te$ la 25°C. In soluţii apoase aceste hidruri au caracter acid,aciditatea crescînd cu creşterea valorii Z ; $H_2O$ este amfoteră.

| Hidrura | $H_2O$ | $H_2S$ | $H_2Se$ | $H_2Te$ |
|---|---|---|---|---|
| $K_1$ | $1.10^{-16}$ | $6,3.10^{-7}$ | $1,3.10^{-4}$ | $2,5.10^{-3}$ |
| $\mathcal{E}^{\circ}_{E/E^{2-}}$ (V) | +1,23 | +0,14 | -0,40 | -0,72 |

Caracterul reducător poate fi ilustrat prin :

$H_2S + Cl_2 = S + 2HCl$ ; $H_2Se + Br_2 = Se + 2HBr$

12.1.3. Stări de oxidare pozitive.

Dintre elementele gr.VI A sulful formează cele mai numeroase combinaţii la toate stările de oxidare de la +II la +VI.

| Stare de oxid. | Oxizi | Oxoacizi | |
|---|---|---|---|
| +II | SO | $H_2SO_2$ | ac. sulfoxilic |
| +III | $S_2O_3$ | $H_2S_2O_4$ | ac. ditionos |
| +IV | $SO_2$ | $H_2SO_3$ | ac. sulfuros |
| +V | - | $H_2S_2O_6$ | ac. ditionic |
| +VI | $SO_3$ | $H_2SO_4$ | ac. sulfuric |
| | | $H_2S_nO_6$ | ac. politionici |

Oxigenul,doar formal poate fi considerat la starea de oxidare +II în $F_2O$ şi +I în $F_2O_2$;acest fapt se datoreşte electronegativităţii mai mari a F decît a O ( $X_F$=4,1 şi $X_O$=3,5). In restul combinaţiilor oxigenul se află la starea de oxidare -II.

In compuşii lor oxigenaţi ,S,Se,Te, formează legături $\sigma$ şi $\pi_{pd}$; Te are totuşi tendinţă slabă de a forma legături $\pi$. Oxigenul,în compuşi ca CO,$CO_2$,NO,$NO_2$ , formează legături $\pi_{pp}$.

Cele mai importante stări de oxidare pozitive sînt

+IV şi +VI.

La starea de oxidare +IV elementele gr.VI A formează oxizi de tipul $EO_2$ şi oxoacizi $H_2EO_3$. $SO_2$ şi $SeO_2$ au numai caracter de anhidridă ,pe cînd $TeO_2$ este amfoter :

$$TeO_2+4HCl = TeCl_4+2H_2O \quad ; \quad TeO_2+2KOH = K_2TeO_3+H_2O$$

Aceste combinaţii au caracter oxido-reducător,caracterul reducător scade în seria S > Se > Te. In acelaşi sens scade şi caracterul acid al oxoacizilor.

| | $K_1$ | $\varepsilon^o_{el}\ EO_3^{2-}/E^o$ | $\varepsilon^o_{el}\ EO_4^{2-}/EO_3^{2-}$ |
|---|---|---|---|
| $H_2SO_3$ | $1,7.10^{-2}$ | +0,45 | +0,33 |
| $H_2SeO_3$ | $2,4.10^{-3}$ | +0,74 | +1,15 |
| $H_2TeO_3$ | $2,7.10^{-5}$ | +0,56 | +1,02 |

Proprietăţile oxido-reducătoare pot fi ilustrate de către reacţiile următoare :

$$SO_2+SH_2 = 3S+2H_2O \quad ; \quad SO_2+H_2O_2 = H_2SO_4$$

$$2SO_2+SeO_2+2H_2O = Se + 2H_2SO_4 \quad (Te)$$

$$TeO_2 + 2SnCl_2 + 4HCl = Te + 2SnCl_4 + 2H_2O$$

La starea de oxidare +VI toţi oxizii au caracter de anhidride ($SO_3$,$SeO_3$,$TeO_3$) iar oxoacizii sînt de tipul $H_2SO_4$ ,$H_2SeO_4$ şi $Te(OH)_6$.

Oxizii $-EO_3-$ sînt combinaţii solide ,ce reacţionează cu apa formînd oxoacizi ; $SO_3$ reacţionează violent cu apa,iar $SeO_3$ şi $TeO_3$ reacţionează lent şi la cald :

$$EO_3 + H_2O = H_2EO_4 \quad ; \quad TeO_3 + 3H_2O = Te(OH)_6$$

Acidul sulfuric şi acidul selenic sînt acizi tari ,cu caracter oxidant ; $H_2SeO_4$ e mai oxidant decît $H_2SO_4$. Telurul formează doi oxoacizi: $(H_2TeO_4)_n$ -acidul metateluric,puţin stabil,şi $Te(OH)_6$ -acidul ortoteluric,stabil,oxidant şi cu caracter de acid f.slab - $K_1 = 2.10^{-8}$ .

## 12.2. Oxigenul.

Oxigenul este unul din cele mai răspîndite elemente de pe pămînt.El este un constituent esenţial al aerului şi al apei. In aerul atmosferic se găseşte în stare liberă în proporţie de

23,2 % în greutate şi 20,9 % în volume. In apă se găseşte în proporţie de 89 % în greutate .Sub formă combinată,oxigenul se găseşte nu numai sub formă de apă şi şi sub alte forme : oxizi, ($MnO_2$,$Fe_2O_3.H_2O$ , $SnO_2$,etc.) silicaţi,carbonaţi,sulfaţi,fosfaţi,etc. Totuşi,aceste combinaţii nu sînt utilizate la obţinerea oxigenului. Oxigenul este unul din componentele importante ale organismelor vii.

12.2.1. Metode de obţinere.Proprietăţi.

Oxigenul,datorită importanţei sale se obţine atît în industrie cît şi în laborator.

Metode industriale.

Toate metodele industriale de obţinere ale oxigenului se bazează pe extragerea lui din aer şi apă ,care se realizează prin procedee fizice şi procedee chimice.

Obţinerea oxigenului din aer.

Din aer,oxigenul se obţine prin distilarea fracţionată a aerului lichid. Aceasta este una din metodele importante de obţinere a oxigenului ; realizarea este însă dificilă,căci temperaturile de fierbere ale oxigenului şi azotului sînt foarte apropiate : $p.f._{O_2} = -189,9\ ^oC$ şi $p.f._{N_2} = -196,7^o\ C$.

Se lichefiază aerul la $-170^oC$ şi la p= 50 atm. ;apoi se supune unei detente de la 50 atm la 5 atm. In coloana de fracţionare ,la partea superioară se ridică azotul în stare gazoasă,iar către partea inferioară se scurge aer lichid bogat în oxigen lichid. Se repetă operaţia de mai multe ori şi se ajunge la un oxigen lichid de concentraţie 99,5 %.

Electroliza soluţiilor apoase de $H_2SO_4$ sau NaOH.

In vederea obţinerii oxigenului se face electroliza soluţiilor apoase 10 % $H_2SO_4$ sau 15 % NaOH ;electroliza se realizează în celule cu diafragmă,cu electrozi de Ni sau Fe la 60-80°C. La catod se obţine $H_2$ iar la anod se obţine $O_2$:

A (+) $2HO^- = H_2O + 1/2\ O_2 + 2e^-$

C (-) $2H^+ + 2e^- = H_2$

Oxigenul se conservă şi se transportă în cilindri de oţel de 50 l la 150 atm.

Metode de laborator.

Metodele de laborator de obţinere a oxigenului sînt de

puţină importanţă. Ele se realizează atît pe cale uscată, cît şi pe cale umedă.

Descompunerea termică a oxizilor şi a sărurilor unor acizi oxigenaţi duce la eliberare de oxigen

$2HgO = 2Hg + O_2$ 480°C
$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$ 400°C
$3\ MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$ 500°C
$2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$ 150°C
$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ 150°-200°C în prezenţa de $MnO_2$ catalizator
$2PbO_2 = 2PbO + O_2$ 350-550°C
$2BaO_2 = 2BaO + O_2$ 750°C

Pe cale umedă oxigenul se poate obţine din apă oxigenată sau peroxizi:

$Na_2O_2 + 2H_2O = 2NaOH + H_2O + 1/2O_2$ - în prezenţa sărurilor de Ca, Ni, Cu

$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ — în prezenţa $MnO_2$, $PbO_2$

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$

$2BaO_2 + 4HCl = 2BaCl_2 + 2H_2O + O_2$ - în prezenţă de $MnO_2$, $PbO_2$

## Proprietăţile oxigenului

### Proprietăţi fizice

Oxigenul este un gaz fără culoare, fără miros şi fără gust. Molecula sa este biatomică şi paramagnetică cu structura:

$$\left[K,K(\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2\ (\sigma_{2pz})^2\ (\pi_{2px} = \pi_{2py})^4\ (\pi^*_{2px} = \pi^*_{2py})^2\right]$$

Energia de disociere este mare, fiind egală cu 118 Kcal/mol, la 3000°C gradul de disociere fiind 0,85%.

Oxigenul gazos are densitatea 1,429.$10^{-3}$ g/cm$^3$; se lichefiază la -182,9°C şi se solidifică la -218,88°C. Solubilitatea în apă este destul de mică: 1 litru apă dizolvă la 0°C 0,049 l $O_2$, iar la 50°C 0,026 l $O_2$.

In stare lichidă oxigenul are culoare albastră deschis, şi s-a constatat că 40% din moleculele sale sînt duble $(O_2)_2$.

Oxigenul solid are aspectul ghieţii şi are culoarea albastră deschis.

### Proprietăţi chimice

Oxigenul are electronegativitatea după Pauling egală cu 3,4 fiind situat după fluor în scara electronegativităţii. Deci şi reactivitatea sa este mare; aproape toate elementele se combină direct cu oxigenul, afară de gazele rare, halogenii,

aurul, argintul şi platina.

Combinarea oxigenului cu elementele poate avea loc mai lent sau mai repede - oxidări lente şi oxidări vii.

Oxidările lente au loc la temperatura obişnuită, în timp îndelungat, în spaţii deschise, astfel că nu se observă degajare de căldură. Ruginirea fierului în aer umed, oxidarea lentă a fosforului, oxidarea lentă a cărbunilor, putrezirea lemnului, oţetirea vinului sînt exemple de arderi lente.

Oxidările vii au loc mai violent în oxigen decît în aer şi se petrec cu degajare de căldură şi lumină. Ca arderea (oxidarea) să fie vie trebuie ca elementul sau substanţa să fie încălzită în prealabil . Arderile pot avea loc cu flacără cînd corpul arde în stare de vapori (ex. sulful) şi fără flacără ( ex. fierul). Temperatura de încălzire depinde de gradul de divizare. De exemplu, fosforul alb compact se aprinde la 60°C în stare fin divizată la 20°C; nichelul compact se oxidează la 500°C, iar în stare fin divizată la 150-200°C. Metalele cu proprietăţi piroforice se aprind la temperatura obişnuită (Fe,Co), iar în stare compactă încălzite la 500°C.

Căldura de formare a unor oxizi este foarte mare (CaO, MgO, $Al_2O_3$), iar în cazul altor oxizi foarte mică ($Ag_2O$,HgO). (tabel 12.2.)

Tabel 12.2.

Căldurile de formare a unor oxizi

| Oxidul | Q Kcal/mol | Oxidul | Q Kcal/mol | Oxidul | Q Kcal/mol |
|---|---|---|---|---|---|
| AgO | 7 | $H_2O$(g) | 58,1 | CaO | 151,5 |
| $Au_2O_3$ | 18,5 | $SO_2$ | 69,3 | MgO | 145,8 |
| HgO | 21,5 | FeO | 65,7 | $Fe_2O_3$ | 195,6 |
| CuO | 37,7 | $CO_2$ | 97,2 | $P_2O_5$ | 365,3 |
| CO | 29,9 | $Na_2O$(s) | 100,9 | $Al_2O_3$ | 392,6 |

Metalele a căror oxizi au căldură mari de formare pot deplasa toate celelalte metale din oxizii lor (principiul aluminotermiei)

$$2Al + Cr_2O_3 = 2Cr + Al_2O_3$$

$$BeO + Mg = Be + MgO$$

$MgO + Ca = Mg + CaO$

Oxigenul poate oxida şi diferite tipuri de combinaţii de exemplu:

$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$ $\quad 2SH_2 + O_2 = 2S + 2H_2O$

$4HI + O_2 = 2H_2O + 2I_2$ $\quad 2SH_2 + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$

$2NH_3 + 5/2O_2 = 2NO + 3H_2O$ $\quad 2FeS_2 + 1\,1/2\,O_2 = Fe_2O_3 + 4SO_2$

In prezenţa oxigenului unii oxizi inferiori trec în oxizi superiori

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

Multe oxidări nu se petrec decît în prezenţa catalizatorilor. Cei mai buni catalizatori de oxidare sînt: burete din Pt, burete de Pd, Ir, Rh, Ag, Co, Ni, oxizii unor metale cu multe stări de oxidare ( $MnO_2$, $V_2O_5$).

Acţiune fiziologică

Oxigenul este elementul indispensabil vieţii realizînd oxidările atît din ţesuturile animale, cît şi vegetale. La animalele superioare oxigenul pătrunde în sînge formînd cu hemoglobina oxihemoglobina care la nivel de vase capilare eliberează oxigenul; aceste difuzează prin pereţii capilarelor în ţesuturi unde produce procesele de oxidare lentă.

Domenii de utilizare

Oxigenul se utilizează pentru producerea temperaturilor înalte la tăierea şi sudarea metalelor, ca agent de oxidare, la tăierea şi sudarea metalelor, ca agent de oxidare, la obţinerea explozivilor. Se utilizează în reanimare, respiraţie artificială, narcoză etc.

12.2.2. Ozonul - $O_3$

Istoric

In anul 1785 M.Van Marun a observat că sub acţiunea descărcărilor electrice oxigenul capătă un miros particular şi are acţiune asupra mercurului. In anul 1840 C.Schönbein a arătat că prin acţiunea descărcărilor electrice asupra aerului se formează o specie chimică nouă, asemănătoare oxigenului, pe

care a denumit-o ozon. In anul 1845 C.de Marignac şi A.Delarive au dovedit că e o formă alotropică a oxigenului, iar E.H. Riesenfeld şi G.M.Schwab în anul 1922 au atribuit ozonului formula $O_3$.

Stare naturală

Ozonul se găseşte în natură în cantităţi foarte mici în straturile superioare ale atmosferei; la 22 Km înălţime se află în proporţie de $1.10^{-6}$% volume. El se formează fotochimic, prin acţiunea descărcărilor electrice sau prin influenţa radiaţiilor radioactive.

Metode de obţinere

Pentru a se obţine ozon este necesar a se forma oxigen atomic

$$O_2 \longrightarrow 2O$$

$$O_2 + O \rightleftharpoons O_3$$

Reacţia globală este endotermă.

$$3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 ; \Delta H = +\ 33{,}9\ \text{Kcal/mol}$$

In toate acele procese, fizice sau chimice, în care apare oxigen atomic, se obţine şi ozon: iradierea oxigenului cu raze catodice, cu radiaţii UV, descărcări electrice asupra oxigenului, descărcări electrice în lămpi cu vapori de mercur, diferite reacţii chimice.

Practic, ozonul, sau mai adesea un curent de oxigen ozonizat, se obţine prin acţiunea descărcărilor electrice asupra oxigenului în instalaţii speciale numite ozonizatoare (fig. 12.1).

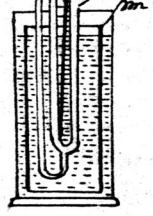


Fig.12.1.

Se trece un curent de oxigen între două tuburi de sticlă concentrice cufundate în soluţie de $H_2SO_4$ diluată. Tubul din interior este şi el umplut cu $H_2SO_4$ diluat. In cele două tuburi se află electrozi (Pt sau Al) între care se stabileşte o tensiune de 5000 - - 50.000 V şi intensitate de 0,1 A.

Se obţine un curent de oxigen ozonizat cu 10-15% vol $O_3$ dacă se lucrează la temperatura ca-

merei, cu 50% $O_3$ dacă se lucrează la - 40°C şi 100% $O_3$ dacă se lucrează la - 190°C.

In cazul cînd se obţine oxigen ozonizat pentru obţinerea ozonului pur se distilă fracţionat amestecul, căci există diferenţă mare între punctele de fierbere : p.f.$_{O_2}$ = - 182,'°C ; p.f.$_{O_3}$ = - 112,5°C.

Ozonul mai rezultă şi din unele reacţii chimice:

- prin acţiunea $HNO_3$ asupra $(NH_4)_2 S_2O_8$

$$(NH_4)_2 S_2O_8 + 2HNO_3 = \underset{\text{nestabil}}{H_2S_2O_8} + 2NH_4NO_3$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2H_2SO_4 + O \; ; \; O_2 + O = O_3$$

- din $KMnO_4$ solid şi $H_2SO_4$ conc.:

$$KMnO_4 + H_2SO_4 = HMnO_4 + KHSO_4$$

$$2HMnO_4 = Mn_2O_7 + H_2O$$

$$Mn_2O_7 = 2MnO_2 + 3O \; ; \; 3O_2 + 3O = 3O_3$$

- din acţiunea $F_2$ asupra apei

$$F_2 + H_2O = 2HF + O \; ; \quad O_2 + O = O_3$$

## Proprietăţile ozonului

### Proprietăţi fizice

Ozonul este un gaz de culoare albastră deschis, cu miros caracteristic. Densitatea în raport cu aerul este 1,656. P.f. = - 112,5°C , iar p.t. = -192,5°C. Se dizolvă în apă destul de bine - 1,5 mg/l la 28°C. Este un gaz nestabil, descompunerea fiind accelerată de căldură, gaze străine, catalizatori ($SiO_2$, $MnO_2$, $CuO$).

In stare lichidă este de culoare albastră-indigo, explodează uşor, iar în stare solidă se prezintă sub formă de cristale indigo, ce explodează la simpla atingere.

Molecula de ozon se descompune în oxigen mecanismele de transformare propus fiind:

- sub acţiunea catalizatorilor :

$$O_3 \longrightarrow O_2 + O \text{ (instantaneu)}$$

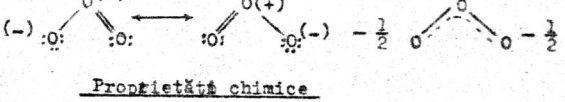
$$O_3 + O \longrightarrow 2O_2 \text{ ( cu viteză măsurabilă)}$$

- sub acţiunea luminii:

$$O_3 + h\nu = O_3^* \; ; \; O_3^* = O_2 + O \; ; \; O + O_3 = 2O_2$$

Structura moleculei de ozon a fost explicată atît prin TLV cît şi prin TOM.

Unghiul $\theta\,\theta\,\theta = 116^{\circ}6'$ ; dist. O–O = 1,278 Å ; $\mu = 0{,}53D$



Proprietăţi chimice

Cea mai importantă proprietate a ozonului este capacitatea sa oxidantă: $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$ ; $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = 2{,}08$ V $(H^+)$

Totdeauna procesul de oxidare cu ajutorul $O_3$ se realizează printr-un singur atom de oxigen ; din reacţie se degajă în acest caz şi oxigen molecular. Ozonul oxidează numeroase combinaţii anorganice şi organice:

$2HCl + O_3 = H_2O + Cl_2 + O_2$ ; $2NO + 3O_3 = N_2O_5 + 3O_2$

$2KI + O_3 + H_2O = I_2 + 2KOH + O_2$ ; $PbS + 4O_3 = PbSO_4 + 4O_2$

$3SnCl_2 + 6HCl + 3O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O + 3O_2$

$2K_4\left[Fe(CN)_6\right] + O_3 + H_2O = 2K_3\left[Fe(CN)_6\right] + 2KOH + O_2$

In mediu alcalin : $O_3 + H_2O + 2e^- = O_2 + 2HO^-$; $\mathcal{E}^{\circ}_{el} = +1{,}24$ V

$2Cr(NO_3)_3 + 10KOH + 3O_3 = 2K_2CrO_4 + 6KNO_3 + 5H_2O + 3O_2$

Datorită acţiunii sale puternic oxidante ,ozonul este toxic pentru organismele vii.Vitaminele,hemina,albumina sînt distruse ; de asemenea microorganismele,unele insecte şi unele animale mici sînt otrăvite de către ozon.

Domenii de utilizare

Ozonul este un bun desinfectant,decolorant ,deodorant şi germicid. Este utilizat la purificarea aerului din spaţii închise(biblioteci,teatre,spitale),la purificarea apei,la conservarea produselor alimentare.

12.2.3. Oxizi.

Oxigenul formează combinaţii (oxizi) cu majoritatea elementelor : nemetale şi metale.Doar gazele rare şi halogenii nu se combină direct cu oxigenul pentru a forma oxizi.Caracterul legăturii chimice E–O variază treptat,de la element la element de la puternic covalent (oxizii elementelor VII A ) la covalent-ionic (oxizii elementelor gr.IV A ) spre legături ionice. In cadrul grupelor,caracterul covalent scade pe măsură ce creşte valoarea numărului atomic Z.

Metode de obținere.

Oxizii metalici și nemetalici se pot obține prin mai multe metode :

- a. din elemente - $2Mg + O_2 = 2MgO$ ; $2Zn + O_2 = 2ZnO$

$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$ ; $S + O_2 = SO_2$

- b. prin prăjirea sulfurilor - $2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$

$2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$ ($Sb_2S_3$)

- c. prin calcinarea hidroxizilor sau deshidratarea acizilor - $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$ ; $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$

$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$ ; $Te(OH)_6 = TeO_3 + 3H_2O$

- d. prin calcinarea sărurilor - $MgCO_3 = MgO + CO_2$ ;

$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$ ; $FeC_2O_4 = FeO + CO + CO_2$

$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2NO_2 + 1/2O_2$

Proprietățile oxizilor.

In funcție de natura legăturii chimice E–O, oxizii se clasifică în oxizi ionici, oxizi covalent -ionici și oxizi covalenți.

Oxizi cu structuri ionice.

Elementele gr. I A și II A (cu excepția Be) formează oxizi în care legătura E–O are caracter ionic. Ei sînt substanțe solide ce cristalizează în rețele ionice, la nodurile rețelei aflîndu-se ioni $O^{2-}$ și $E^{+}$ sau $E^{2+}$. In prezența apei acești oxizi trec în hidroxizi : $Na_2O + H_2O = 2NaOH$ ; $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

Metalele tranziționale, la stări de oxidare inferioare, formează deasemenea oxizi cu caracter ionic ; acești oxizi însă sînt insolubili în apă . Hidroxizii corespunzători acestor oxizi se obțin prin metode indirecte (tratarea sărurilor cu hidroxizi alcalini ). $CrO - Cr(OH)_2$ ; $MnO - Mn(OH)_2$ ; $FeO - Fe(OH)_2$

Oxizi cu structuri covalent-ionice.

Oxizi de acest tip formează Be, elementele gr. III A și IV A cu excepția carbonului . In cazul elementelor tranziționale, oxizii stărilor intermediare de oxidare au caracter covalent-ionic ( $VO_2$, $Cr_2O_3$ , $MnO_2$ , etc.). Acești compuși sînt solizi, insolubili în apă ; uneori prezintă caracter amfoter și oxidoreducător :

$VO_2 + 2HCl = VOCl_2 + H_2O$ ; $4VO_2 + 2KOH = K_2V_4O_9 + H_2O$

$MnO_2+4HCl = MnCl_2+2H_2O+Cl_2$ ; $MnO_2+2KOH+1/2O_2 = K_2MnO_4+H_2O$ (topire)

$Al_2O_3+6KHSO_4=Al_2(SO_4)_3+3K_2SO_4+3H_2O$ - topire acidă -

$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$ - topire alcalină -

Oxizi cu caracter covalent.

Carbonul, elementele gr. V A, VI A și VII A formează oxizi cu legătura E-O cu caracter covalent. Deasemenea, oxizii metalelor tranziționale la starea maximă de oxidare, formează oxizi de acest tip. Ei se găsesc fie în stare gazoasă ($CO, CO_2, NO, NO_2, SO_2$) fie în stare solidă ( $N_2O_5, SO_3, P_4O_{10}, I_2O_5, CrO_3$). Majoritatea acestor oxizi sînt solubili în apă, reacționînd chiar cu aceasta formînd acizi (se comportă ca anhidride) :

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$ ; $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$ ;

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ ; $CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$ .

12.2.4. APA - $H_2O$ -

Aps este una din combinațiile cele mai răspîndite din natură. In hidrosferă reprezintă 71% din suprafața pămîntului și 25 % din greutatea pămîntului ( oceane, mări, lacuri, apă curgătoare). Apa din natură nu se găsește în stare pură ; ea are dizolvate gaze, săruri. ($CO_2$ , $NH_3$ , $N_2$, $O_2$, NaCl, NaBr, $MgSO_4$, etc.)

12.2.4.1. Metode de purificare.

In cazul apei, nu se pune problema obținerii ei ci a purificării apei naturale. Purificarea apei se realizează prin mijloace fizice, fizico-chimice și chimice.

Impuritățile solide aflate în suspensie se îndepărtează prin operații de decantare și filtrare. Operația de filtrare se face prin straturi de pietriș și nisip .

Sărurile dizolvate în apă se îndepărtează prin operația de dedurizare .

Duritatea apei reprezintă cantitatea de săruri de calciu și magneziu dizolvate în apă, exprimată în mg CaO la 1 l. Duritatea se exprimă în grade de duritate (grd. sau °d ); 1 grad duritate corespunde la 10 mg CaO.

In funcție de conținutul sărurilor dizolvate apele se clasifică în următoarele grupe :

| Tipul | Duritatea |
|---|---|
| - ape foarte moi | < 5 grd |
| - ape moi | 5 - 10 grd |
| - ape mijlocii | 10 - 20 grd |
| - ape dure | 20 - 30 grd |
| - ape foarte dure | > 30 grd |

Duritatea totală a apei este constituită din duritatea permanentă ($d_p$) şi duritatea temporară ($d_t$): $d_T = d_p + d_t$ .

Duritatea permanentă este dată de conţinutul de cloruri şi sulfaţi de calciu şi magneziu.

Duritatea temporară este dată de conţinutul de bicarbonaţi de calciu şi magneziu.

Duritatea temporară se îndepărtează prin fierbere:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Duritatea permanentă se îndepărtează prin tratare chimică sau cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Procedeul cu var - sodă

Tratarea apei cu amestec de $Ca(OH)_2$ - $Na_2CO_3$ duce la eliminarea durităţii totale precum şi a $CO_2$ dizolvat.

Comparînd valorile solubilităţilor (S) a diferiteler săruri obţinute se înţelege uşor mecanismul de dedurizare.

| Compusul | $CaCO_3$ | $MgCO_3$ | $CaSO_4$ | $MgSO_4$ | $Mg(OH)_2$ | $Ca_3(PO_4)_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S [x] | $1,5.10^{-3}$ | $1,1.10^{-2}$ | 0,21 | 26,8 | $8,4.10^{-4}$ | $1,24.10^{-4}$ |

[x] S = g/100 g soluţie

Reacţiile ce au loc sînt:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = MgCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + Mg(OH)_2$$

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2NaCl$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + Na_2SO_4$$

Procedeul cu fosfat trisodic

Acest procedeu urmează în mod obişnuit procedului cu var-sodă, căci fosfatul tricalcic mai insolubil decît carbonatul

şi sulfatul de calciu:

$$3CaCO_3 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3$$

Procedeul cu schimbători de ioni

Schimbătorii de ioni sînt compuşi naturali (zeoliţi - aluminosilicaţi) sau artificiali (permutăţi, răşini sintetice cu grupe sulfonice sau aminice) care posedă capacitatea de a reţine un anumit tip de ion dintr-o soluţie şi a ceda, în cantitatea echivalentă, propriul ion. Schimbătorii de ioni ce transferă cationul se numesc cationiţi, iar cei transferă anionul anioniţi

Utilizarea permutiţilor ($Na_2O.R_2O_3.nSiO_2.xH_2O$) se bazează pe procesele:

$$Na_2P + Ca(HCO_3)_2 = CaP + 2NaHCO_3$$

$$Na_2P + CaCl_2 = CaP + 2NaCl$$

$$Na_2P + CaSO_4 = CaP + Na_2SO_4$$

După epuizare, permutitul se regenerează cu soluţie de NaCl:

$$CaP + 2NaCl = Na_2P + CaCl_2$$

Utilizarea răşinilor sintetice sulfonate (cationiţi) sau aminice (anioniţi) se bazează pe procesele:

$$CaSO_4 + 2RH = R_2Ca + H_2SO_4$$

$$NaCl + RH = RNa + HCl$$

$$H_2SO_4 + 2ROH = R_2SO_4 + 2H_2O$$

$$HCl + ROH = RCl + H_2O$$

Indepărtarea durităţii apei este de mare importanţă în folosirea ei în scopuri industriale, căci prezenţa sărurilor dizolvate produce multe neajunsuri ca:

- formare de fruste pe cazanul de abur şi apariţia pericolului de explozii,
- schimbarea nuanţei coloranţilor utilizaţi în vopsitorie,
- precipitarea săpunului ca sare de calciu ce e inficace în procedeul de spălare a ţesăturilor,
- precipitarea zahărului ca sare de calciu şi împiedecarea procesului de cristalizare a zahărului.

Apa potabilă se obţine prin îndepărtarea bacteriilor, germenilor patogeni. Sterilizarea ei se realizează prin tratare cu clor, hipoclorit de sodiu, cloramină, ozon sau prin

iradiere cu raze UV.

11.2.4.2. Sinteza apei

Sinteza apei se face în scopuri ştiinţifice, de studiu al reacţiei dintre oxigen şi hidrogen.

Reacţia dintre 2 vol. $H_2$ şi vol $O_2$ nu are loc la întunerec şi în condiţii perfect anhidre.

Randamentul reacţiei $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$ creşte odată cu ridicarea temperaturii: la 200°C randamentul e de 0,12%, la 376°C de la 25,1%, iar la 827°C de 96,1%. Prezenţa catalizatorilor (burete de Pt, Pd,os, Ir,Ag) măreşte randamentul, apa formîndu-se la temperaturi de peste 350°C.

11.2.4.3. Proprietăţile apei

Proprietăţi fizice

Apa este un lichid incolor, fără gust, fără miros. Multe din constantele fizice ale apei constituie repere pentru definirea unităţilor corespunzătoare (densitate, p.t., p.f., caloria kilogramul).

Punctele de topire şi de fierbere ale apei au valori foarte ridicate în comparaţie cu ale hidrurilor vecine:

| | $NH_3$ | $H_2O$ | HF | $H_2S$ |
|---|---|---|---|---|
| p.t.°C | -78 | 0 | -83 | -85 |
| p.f.°C | -33 | 100 | +19,5 | -61 |

Apa prezintă şi alte anomalii : căldura de vaporizare, capacitate calorică, tensiune superficială anormal de mari. De ex.: constanta Trouton 26 (tab.4.5) ; const.diel. 83 ues ; tens.superf. 73 dyn/cm.(tab. 4.2.); căld.lat.vap.=581,9 cal.(25°C); vîscozitate 1,8 cP (tab.4.3.) ; moment de dipol u=1,85 D ; indice de refracţie $n_D^{20} = 1,333$ ; conductivitatea $4.10^{-8}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ .

Toate aceste anomalii ale proprietăţilor fizice ale apei se datoresc asociaţiei moleculelor prin legături de hidrogen.

Structura apei

Gheaţa are o structură afînată, fiecare moleculă de apă fiind înconjurată tetraedric de alte 4 molecule de apă (oxigenul suferă hibridizare $sp^3$). Ea are structură hexagonală tridimensională infinită cu $d_{H-O} = 0,99A^o$ iar $\widehat{HOH} = 109^o,5'$. Cele două perechi de electroni neparticipanţi ai atomului de

oxigen sînt şi ele angajate în legături de hidrogen cu moleculele de apă vecine. La îngheţare, apa îşi măreşte volumul cu 10% tocmai apariţiei acestei structuri afînate.

Tot datorită acestei structuri afînate gheaţa are densitate mai mică decît a apei lichide, plutind pe aceasta:

$d^{0}_{(H_2O)_s} = 0{,}91\ g/cm^3$

| $t^{\circ}C$ | 0 | 4 | 10 | 15 | 20 |
|---|---|---|---|---|---|
| $d_{(H_2O)_l}$ | 0,999866 | 1,000 | 0,999727 | 0,999127 | 0,998230 |

In timpul procesului de topire, o parte din legăturile de hidrogen încep să se rupă, moleculele de apă se aşează mai compact şi densitatea creşte. La $0^{\circ}C$ sînt desfăcute 15% din legăturile de hidrogen. Peste temperatura de $4^{\circ}C$, legăturile de hidrogen se rup în continuare, dar agitaţia termică devine din ce în ce mai predominantă, fapt ce face ca structura apei lichide să devie mai afînată ( la $40^{\circ}C$ 50% din legăturile de hidrogen sînt rupte). Datorită angajării în legături de hidrogen numai a cîte o pereche de electroni neparticipanţi de la atomul de oxigen, în apa lichidă $\sphericalangle HOH = 104^{\circ},5'$. In stare de vapori sînt desfăcute toate legăturile de hidrogen.

Disocierea apei

Studiul disocierii apei a fost iniţiat de H.Sainte-Claire Deville (1856) care a dat schema $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$ $1000\text{-}1200^{\circ}C$. Apa disociază şi în prezenţa platinei topite, prin trecerea vaporilor printr-un tub poros ( $1500^{\circ}C$), în flacăra becului Bunsen.

Apa ca solvent

Apa dizolvă bine electroliţii (acizi, baze, săruri) şi substanţele organice care conţin atomi capabili să formeze legături de hidrogen cu ea. Fenomenul de formare a legăturilor slabe între solut şi apă se numeşte hidratare. Molecula de apă are momentul de dipol destul de mare ($\mu = 1{,}84$ D) şi poate crea atractu ion-dipol şi cu anionii ( prin atomul de hidrogen) şi cu cationii (prin atomul de oxigen).

Apa ca electrolit

Apa disociază $H_2O \rightleftharpoons H^+ + HO^-$, constanta de echilibru la $25^{\circ}C$ fiind $K = 1{,}04 \cdot 10^{-14}$. Ea este deci un electrolit foarte slab, în stare pură fiind greu de electrolizat.

Proprietăţi chimice

Apa, în reacţiile sale, dă naştere la mai multe tipuri de procese: redox, hidroliză, cataliză, hidratare.

Reacţii redox. În prezenţa apei reducătorii puternici şi oxidanţi puternici nu coexistă căci se descompun degajînd hidrogen, respectiv oxigen:

$$_2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \quad ; \quad _2F_2 + _2H_2O = 4HF + O_2 ; \quad Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HClO$$

La temperaturi ridicate apa dă reacţii redox şi cu alte elemente:

$$_3S + _2H_2O = _2SH_2 + SO_2 ; \qquad P + _4H_2O = H_3PO_4 + 5/2H_2$$

$$Mg + H_2O = MgO + H_2$$

Reacţii de hidroliză. În urma acestor reacţii pH-ul soluţiei se modifică căci se eliberează un electrolit mai slab decît ea:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + (H^+ + Cl^-)$$

$$(CH_3COO^- + Na^+) + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + (Na^+ + HO^-)$$

$$(CH_3COO^- + NH_4^+) + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

Apa reacţionează cu multe combinaţii ca halogenuri nemetalice, sulfuri şi fosfuri, arseniuri, carburi, siliciuri:

$$PCl_3 + _3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl \quad ; \quad PI_5 + _4H_2O = H_3PO_4 + 5HI$$

$$SiS_2 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2S \quad ; \quad P_2Ca_3 + _6H_2O = _3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

$$SiMg_2 + _2H_2O = SiH_4 + 2MgO \quad ; \quad CaC_2 + 2H_2O = H_2C_2 + Ca(OH)_2$$

Reacţii catalitice. Prezenţa apei este importantă în reacţiile care au loc în fază gazoasă. Sînt reacţii care nu se petrec decît în prezenţa urmelor de apă, ca de exemplu:

- $2CO + O_2 = 2CO_2$ - chiar în prezenţa unei scînteii, dacă gazele sînt perfect anhidre reacţia nu are loc,
- $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ - amestecul de gaze uscat nu explodează la lumină,
- $NH_3 + HCl = NH_4Cl$; $_2SH_2 + SO_2 = 3S + 2H_2O$
- $2NO + O_2 = 2NO_2$ ; $CO + Cl_2 = COCl_2$

Chiar formarea apei din hidrogen şi oxigen $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

este catalizată de urmele de apă (autocataliză).

Hidrați. Uneori, una sau mai multe molecule de apă se fixează la un compus formîndu-se un hidrat. Apa poate fi reținută fizic sau chimic. După modul de fixare a moleculelor de apă și după natura produșilor rezultați în urma îndepărtării ei se disting mai multe categorii de apă: de constituție, de coordinare de anioni, apă de rețea , apă zeolitică.

Apa de constituție este reținută sub formă de grupări hidroxilice; îndepărtarea ei duce la distrugerea anionului complex:

$$Na_2\left[Sn(OH)_6\right] \quad ; \quad Na\left[Sb(OH)_6\right] \quad ; \quad Na_3\left[Cr(OH)_6\right]; Na\left[Zn(OH)_4\right]$$

Apa de coordinație este coordinată la atomul central și intră în prima sferă de coordinație:

$$\left[Cr(H_2O)_6\right]^{3+} , \left[Co(H_2O)_6\right]^{2+} , \left[Ni(H_2O)_6\right]^{2+} , \left[Mn(H_2O)_6\right]^{2+}$$

$$\left[Cu(H_2O)_4\right]^{2+} .$$

Apa de coordinație se îndepărtează la temperaturi mai mari de 105°C, iar îndepărtarea ei duce la distrugerea complexului. Ea urmează ionul complex în reacțiile sale, iar la electroliza combinației ea migrează la electrozi împreună cu ionii respectivi.

Apa de anioni. Ionul sulfat este capabil să rețină o moleculă de apă ce se pierde la temperaturi de 2-300°C.Se pare că ea este reținută de anion prin legături de hidrogen. Vitriolii sînt un exemplu de combinații cu apă de anion : $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ cu $M^{II}$ = Mg,Mn,Fe ,Co,Ni,Zn,Cd, structura lor fiind formulată ca $\left[M^{II}(H_2O)_6\right]\left[SO_4 \cdot H_2O\right]$ . Sulfatul de cupru pierde a cincea moleculă de apă doar la încălzire de peste 240°C:

$$\left[Cu(H_2O)_4\right]\left[SO_4 \cdot H_2O\right]$$

Apa de rețea ocupă anumite goluri în rețeaua cristalină a sării și nu este legată nici de cationi nici de anioni. În alaunii $M^{I}M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, în care $M^{I}$ = Li,Na,K,Rb,Cs,Tl iar $M^{III}$ = Al,Ga,V,Cr,Mn,Fe,Co, sînt molecule de apă sînt coordinate în jurul metalului trivalent ,iar celelalte sînt legate de primele prin legături de hidrogen. Această apă de rețea se îndepărtează ușor la 100 - 105°C.

Hidrații gazelor (clatrați)

Se cunosc multe gaze care formează în temperaturi joase

cristalo-hidraţi ,ce sînt compuşi de incluziune în structura cristalină a ghieţii.In reţeaua cristalină tridimensională a ghieţii apar cavităţi ,moleculele de apă fiind unite prin legături de hidrogen.In aceste cavităţi pot intra moleculele unor gaze ,care sînt reţinute în reţea prin forţe Van de Waals.Aceşti hidraţi sînt stabili numai la temperaturi joase şi presiuni înalte. Exemple de clatraţi :

- raport $M:H_2O = 1:6$ unde $M = Ar, Xe, CH_4, C_2H_6, SO_2, SH_2, CO_2$
- raport $M:H_2O$ 1:8 unde $M = Cl_2, Br_2, CH_3Br$ .

12.2.5. Apa oxigenată - $H_2O_2$-

In natură,apa oxigenată se găseşte în cantităţi extrem de mici în straturile inferioare ale atmosferei.Apa de ploaie şi apa de zăpadă conţine aprox. 20 mg $H_2O_2$ la 100 Kg apă.

12.2.5.1. Metode de obţinere.

Apa oxigenată se obţine atît pe cale electrochimică cît şi pe cale chimică. Ea se formează ori de cîte ori apar atomi liberi de hidrogen care reacţionează cu moleculele de oxigen :

$$2H + O_2 = H_2O_2$$

Astfel se formează apă oxigenată cînd un amestec de hidrogen şi oxigen este supus descărcărilorbelectrice obscure ,radiaţiilor ultraviolete, razelor X,razelor .

Obţinerea $H_2O_2$ pe cale chimică.

Apa oxigenată se obţine prin acţiunea acizilor asupra peroxizilor.Practic se foloseşte $H_2SO_4$ 20 % şi $BaO_2$,cînd se obţine $BaSO_4$ insolubil ce se poate filtra :

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

Se obţine astfel o sol. de $H_2O_2$ de 3-6 % ,care prin distilare se concentrează pînă la 30-40 %. In loc de $H_2SO_4$ se mai utilizează $H_3PO_4$ cînd se formează fosfatul de bariu insolubil în apă ; excesul de acid fosforic are rol de stabilizant al apei oxigenate.

Obţinerea $H_2O_2$ pe cale electrochimică.

Această metodă se utilizează pe scară largă în industrie. Se supune electrolizei o soluţie de $H_2SO_4$ 50 % la 30°C şi în vid, în celule cu electrozi de platină. La anod are loc formarea acidului monoperoxodisulfuric care suferă procesul de hidro-

liză : $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$

A (+) $2HSO_4^- \rightarrow H_2S_2O_8 + 2e^-$; $H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$

Deoarece în celula de electroliză se creează vid, apa oxigenată distilă continuu fără a se descompune.

Se mai poate utiliza şi soluţie de sulfat de amoniu sau sulfat de potasiu ; ce se transformă în monoperoxodisulfaţi :

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O = 2(NH_4)HSO_4 + H_2O_2$$

12.2.5.2. Proprietăţile apei oxigenate.

Proprietăţi fizice.

La temperatura obişnuită, apa oxigenată este un lichid vîscos, fără culoare în strat subţire şi albăstrui în strat mai gros. Densitatea la 0°C e 1,4709 $g/cm^3$ , p.f.=150,2°C iar p.t.= -0,43°C. Se amestecă cu apa în orice proporţie . Molecula este diamagnetică. In stare gazoasă $H_2O_2$ nu prezintă asociaţii moleculare, pe cînd în stare lichidă şi în stare solidă este asociată datorită formării de legături de hidrogen. La încălzire, începînd cu 90°C se descompune cu degajare de oxigen :

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \qquad \Delta H = -23,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

Din acest motiv, temperatura de fierbere a $H_2O_2$ nu poate fi determinată direct. Descompunerea apei oxigenate este favorizată de prezenţa alcaliilor, a $MnO_2$ , a pulberilor metalice (Au, Ag, Pt, Pd), a diverselor combinaţii organice (sînge, hemoglobina, hemina, colesterina), a radiaţiilor UV , a radiaţiilor $\alpha$, $\beta$, $\gamma$.

Structura apei oxigenate ( fig 12.2. ) conţine o legătură peroxidică -O-O- , atomii de hidrogen şi de oxigen aflîndu-se în două planuri ce fac între ele un unghi de 94° ($\alpha$) ; dist. O-H =1 Å ; dist. O-O = 1,48 Å ; unghiul HOO = 97° ($\beta$)

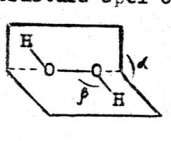



Fig. 12.2.

Proprietăţi chimice.

Apa oxigenată este o combinaţie foarte reactivă . In reacţiile sale prezintă trei funcţii : funcţia oxido-reducătoare, funcţie acidă şi funcţie de formare a diferiţilor compuşi peroxidici.

Apa oxigenată atacă metalele alcaline, alcalino-pămîntoase unele metale tranziţionale (Ti, Ag, Zn) , unele nemetale (B, As, Ge).

Din punct de vedere oxido-reducător apa oxigenată prezintă atît caracter oxidant cît şi caracter reducător , caracterul

oxidant fiind mai puternic ; reacţiile prezentate de $H_2O_2$ se pot petrece în toate mediile :acid,neutru şi alcalin .

Funcţia oxidantă:

- în mediu acid : $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ = 2H_2O$; $\mathcal{E}^\circ_{el}$ =+1,77 V

$$2FeSO_4+H_2SO_4+H_2O_2=Fe_2(SO_4)_3+2H_2O$$

$$2KI+H_2SO_4+H_2O_2=I_2+K_2SO_4+2H_2O$$

$$SnCl_2+2HCl+H_2O_2=SnCl_4+2H_2O$$

- în mediu neutru :

$$PbS+4H_2O_2=PbSO_4+4H_2O \quad ; \quad SO_2+H_2O_2=H_2SO_4$$

- în mediu alcalin : $H_2O_2 + 2e^- = 2HO^-$; $\mathcal{E}^\circ_{el}$ = +0,86 V

$$2K[Cr(OH)_4]+2KOH+3H_2O_2=2K_2CrO_4+8H_2O$$

$$MnSO_4+2NaOH+H_2O_2=H_2MnO_3+Na_2SO_4+H_2O$$

Funcţia reducătoare:

- în mediu acid: $H_2O_2 = 2H^+ + O_2 + 2e^-$ ; $\mathcal{E}^\circ_{el}$ =+0,68 V

$$MnO_2+H_2SO_4+H_2O_2=MnSO_4+2H_2O+O_2$$

$$Cl_2+H_2O_2 = 2HCl+O_2$$

$$2KMnO_4+3H_2SO_4+5H_2O_2 = 2MnSO_4+K_2SO_4+8H_2O+5O_2$$

- în mediu neutru:

$$PbO_2+H_2O_2=PbO+H_2O+O_2 \quad ; \quad Ag_2O+H_2O_2=2Ag+H_2O+O_2$$

- în mediu alcalin : $H_2O_2 + 2HO^- = 2H_2O + O_2 + 2e^-$

$\mathcal{E}^\circ_{el}$=-0,084 V

$$2AgNO_3+2KOH+H_2O_2=2Ag+2KNO_3+2H_2O+O_2$$

$$2AuCl_3+6KOH+3H_2O_2=2Au+6KCl+6H_2O+3O_2$$

De multe ori funcţia redox a $H_2O_2$ se modifică la variaţii mici de pH :

- la pH=1 $I_2+5H_2O_2= 2HIO_3+4H_2O$ - oxidantă
- la pH=2 $2HIO_3+5H_2O_2 = I_2+6H_2O+5O_2$ - reducătoare

Funcţia acidă .

Apa oxigenată este un acid dibazic foarte slab :

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^- \quad K=2,24.10^{-12}$$

Ea formează două serii de derivaţi :

- hidrogenoperoxizi MOOH - NaOOH, KOOH, $NH_4OOH$ ,
- peroxizi - $M_2O_2$ - $Na_2O_2$, $K_2O_2$, $CaO_2$, $BaO_2$ , $(NH_4)_2O_2$.

Peroxizii au acţiune oxidantă ca şi $H_2O_2$.

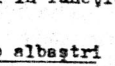
Gruparea peroxo -O-O- se mai întîlneşte şi în peroxo-acizi şi sărurile lor :$H_2SO_5$(ac. monoperoxosulfuric),$H_2S_2O_8$(ac. monoperoxodisulfuric), $H_3PO_5$ (ac.peroxomonofosforic),$H_4P_2O_8$(ac. monoperoxodifosforic),etc.

Reactiile de tranfer ale grupării peroxo pot fi uneori însoţite şi de reacţii redox generate tot de $H_2O_2$. Metalele tranziţionale formează multe peroxosăruri ,care de multe ori, sînt utilizate la identificarea şi chiar dozarea lor (ex. Ti) sau la identificarea chiar a $H_2O_2$ (peroxocombinaţiile Cr).$Cr^{+VI}$ formează peroxocompuşi caracteristic colorati în funcţie de mediul de reacţie :

- în mediu acid şi neutru - compuşi peroxo albaştri :

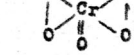
$$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4+4H_2O_2 = 2CrO_5+K_2SO_4+5H_2O$$

peroxid de crom



$$K_2Cr_2O_7+H_2SO_4+4H_2O_2 = 2H_2CrO_6+K_2SO_4+$$

ac.peroxocromic



$$K_2Cr_2O_7+5H_2O_2 = K_2Cr_2O_{12}+5H_2O$$



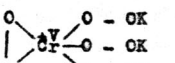
- în mediu alcalin se obţin peroxocromaţi roşii :

$$2K_2CrO_4+2KOH+9H_2O_2=2K_3CrO_8+10H_2O+O_2$$

In această reacţie $H_2O_2$ are dublu rol -de introducere a grupei peroxo şi de reducător :

$$H_2O_2+2HO^- = 2H_2O+O_2+2e^- \quad | \ 1$$

$$CrO_4^{2-}+e^-+8HO^- = CrO_8^{3-}+4H_2O \quad | \ 2$$



12.2.5.3. Acţiune fiziologică.Domenii de utilizare.

Apa oxigenată de concentraţii mai mari de 35 % este foarte periculoasă de mînuit căci explodează extrem de uşor .Cînd e mai diluată de 35 %,pericolul de explozie este diminuat,însă poate provoca arsuri pe piele. In concentraţie de 30 % se numeşte perhidrol.

Datorită capacităţii sale oxidante apa oxigenată se utilizează ca agent de decolorare,albire a fibrelor de bumbac,mătase,celuloză,hîrtie,a părului.Are acţiune germicidă şi dezinfectantă.Se utilizează în medicină ,la conservarea alimentelor,a

băuturilor. Apa oxigenată în concentraţie de 85-90% este folosită drept carburant al rachetelor trimise în spaţiul interstelar precum şi agent propulsant pentru rechete, helicoptere, submarine ( 21 apă apă oxigenată dezvoltă în condiţii normale 1 $m^3O_2$).

Apa oxigenată 30% se numeşte perhidrol. Se stabilizează cu diverse combinaţii anroganice sau organice: acid fosforic, dioxid de staniu, acid uric, acid tartric, antipirină, cu care formează compuşi de adiţie.

## 12.3. Sulful şi compuşii săi

### 12.3.1. Sulful elementar 32,064

S
16

#### 12.3.1.1. Istoric

Sulful a fost cinoscut încă din antichitate datorită faptului că se găseşte liber în natură. El era folosit cu desinfectant, în tratamentul bolilor de piele, iar $SO_2$ era folosit ca agent de albire. A.L.Lavoisier a dovedit că sulful este un element.

#### 12.3.1.2. Stare naturală.

In stare nativă sulful se găseşte în scoarţă, în proporţie de 0,12% mai ales în regiunile vulcanice. El se mai găseşte şi sub formă de sulfuri, sulfaţi, $FeS_2$(pirita),ZnS (blenda),PbS(galena), HgS (cinabru),$As_2S_3$(auripigment), $Sb_2S_3$(stibina),$CuFeS_2$ (calcopirita),$Cu_2S$ (calcosina),$CaSO_4$(anhidrit),$CaSO_4.2H_2O$(gips), $MgSO_4.H_2O$ (kiserita), $BaSO_4$(baritina) etc.

#### 12.3.1.3. Metode de obţinere

Cele mai mari cantităţi de sulf se obţin din zăcămintele naturale de sulf. In ţările fără zăcăminte naturale sulful se obţine din gazul de iluminat rezultat din distilarea cărbunilor de pământ, din gips, din baritină.

Extracţia sulfului

In ţările unde zăcămintele de sulf se află la suprafaţă, (Sicilia, Japonia) minereul de sulf se topeşte în cuptoare cu vatră înclinată unde drept combustibil este folosit chiar sulful. Recent, pentru extracţie, se foloseşte topirea minereului în autoclave cu abur supraîncălzit, evitîndu-se astfel pierdere unei cantităţi de sulf, precum şi poluarea datorită gazelor sulfuroase.

In statele în care sulful se află la adîncime (SUA), 150 - 200 m, aceasta se extrage prin metoda Frash (fig.12.3). Se introduc în zăcămînt sonde formate din 3 tuburi concentrice de fontă. Prin tubul exterior se injectează abur supraîncălzit (160-170°C) sub presiune care topeşte sulful. Prin tubul central se introduce un curent de aer cald comprimat, care emulsionează sulful lichid şi îl aduce la suprafaţă prin spaţiul dintre cele două tuburi concentrice. Emulsia de apă şi sulf este condusă în bazine mari de lemn, unde după răcire sulful se solidifică. Prin această metodă se obţine un sulf de 99,5% puritate.

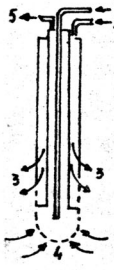



Fig. 12.3.

Obţinerea sulfului din gazul de iluminat

Cărbunii de pămînt conţin 1 - 1,5% sulf care trece în gazul de iluminat ca $H_2S$. Aceste, fie că este ars, fie că este trecut prin suspensie de $Fe(OH)_3$, la 50°C, iar FeS formată se oxidează:

$$2Fe(OH)_3 + 3SH_2 = 2FeS + S + 6H_2O$$

$$_2FeS + 3/2O_2 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 2S$$

Temperatura trebuie menţinută la 50°C căci peste această temperatură se formează $SO_2$.

Obţinerea sulfului din gips sau baritină ( procedeul Chance - Clens)

Gipsul sau baritina se încălzesc cu cărbune cînd trec în sulfură, ce este tratată cu HCl eliberîndu-se $H_2S$:

$$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2 \ (BaSO_4)$$

$$CaS + _2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

Hidrogenul sulfurat este ars incomplet sau oxidat în aer în prezenţă de cărbune activ:

$$_2H_2S + O_2 = S + 2H_2O$$

Rafinarea sulfului

Sulful se purifică prin distilare la 450°C. Dacă distă-

larea este efectuată rapid şi la t > 120° se obţine sulf lichid, iar dacă distilarea este condusă lent şi la t < 112° se obţine sulf sub formă de pulbere fină(floare de sulf)ce se depune pe pereţii camerei de condensare)

12.3.1.4. Proprietăţile sulfului

Proprietăţi fizice

Sulful este un solid galben, insolubil în apă, puţin solubil în benzen şi foarte solubil în $CS_2$ (30g S în 100 g $CS_2$). El se prezintă sub formă de mai multe modificaţii alotropice. Sub temperatura de topire se cunosc două modificaţii $S_\alpha$ şi $S_\beta$ .

Sulful rombic ($S_\alpha$) se obţine prin evaporarea lentă a soluţiei de sulf în $CS_2$. Are culoare galben- verzuie, p.t.= = 112,5° , d = 2,06 , conduce rău căldura şi electricitatea, diamagnetic, iar la 95,5° trece în sulf monoclinic.

Sulful monoclinic ($S_\beta$ ) se obţine prin răcirea lentă a sulfului topit. Este sub formă de ace galbene, p.t.=119,25°C, d=1,96, diamagnetic, mai bun izolator decît S, căci e mai puţin conductibil decît acesta. La conservare trece lent în sulf rombic. La 95,5°C trece în $S_\alpha$ (transformare erantiotropă $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$ ).

Transformările sulfului la topire

Sulful se topeşte la 119,25°C . Pînă la 128°C topitura de sulf are culoare galbenă, iar peste această temperatură culoarea începe să se închidă. După 160°C sulful îşi pierde mobilitatea şi devine roşu, iar la 200°C, vîscozitatea este maximă prezentîndu-se ca o răşină roşie închis. La 240° vîscozitatea începe să scadă, dar culoare închisă se menţine; la 400°C se prezintă ca lichid mobil brun-roşcat, iar la 444,6°C fierbe. Tranformările de vîscozitate şi de culoare se datoresc trensformărilor pe care le suferă molecula de sulf. Atît în stare solidă cît şi în topitura de pînă la 160°C sulful se află sub formă de molecule ciclice $S_8$(fig.12.4). La 160°C legăturile S-S se rup, ciclul se distruge obţinîndu-se catene $S_8$. Fiecare atom de sulf terminal are cîte un electron neîmperechiat, care realizează o legătură cu alt atom de sulf terminal de la o moleculă vecină.

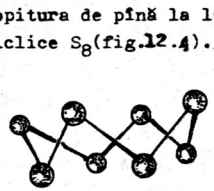


Fig. 12.4.

Se formează astfel, lanţuri de atomi de S din ce în ce mai lungi fapt ce determină creşterea vîscozităţii:

$$S_8 \longrightarrow \cdot S - S_6 - S\cdot + S_8 \longrightarrow \cdot S - S_{14} - S\cdot + S_8 \longrightarrow \cdot S - S_{22} - S\cdot$$

Se realizează astfel macromolecule, care la 200°C, cînd vîscozitatea este maximă, catenele ajung să conţină $5.10^5$-$8.10^5$ atomi. După 250° vîscozitatea scade, fapt interpretat prin ruperea catenelor.

Dacă sulful topit la 230 - 250° este turnat în apă rece se solidifică brusc trecînd într-o masă brună cu proprietăţi elastice - sulful plastic; el nu este solubil în nici un solvent organic şi termodinamic este nestabil, căci după cîtva timp se transformă în sulf rombic.

Sulful în stare de vapori, e roşu, cu densitate mare, $d_{(aer)} = 7$ la 500°C. Vaporii de sulf conţin molecule ciclice $S_8$ şi $S_6$. Odată cu ridicarea temperaturii, ciclurile se desfac şi, în acelaşi timp, apar molecule $S_6$, $S_4$, $S_2$. La 850°C sulful se găseşte sub formă de molecule biatomice $S_2$, paramagnetic cu structură asemănătoare moleculei de $O_2$.

Peste 2000°C moleculele de $S_2$ se rup şi se formează monoatomi, la 2200° considerîndu-se că tot sulful se află ca monoatomi.

Sulful coloidal

Acest tip de sulf se obţine prin adăugarea de apă la o soluţie alcoolică de sulf, prin tratarea soluţiei de $Na_2S_2O_3$ cu $H_2SO_4$, sau a soluţiei de $H_2SO_3$ cu $H_2S$:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2 + S + H_2O$$

$$H_2SO_3 + 2H_2S = 3S + 3H_2O$$

Sulful coloidal sau laptele de sulf se prezintă ca un sol alb - lăptos sau uşor gălbui. Dimensiunile particulelor sînt de 0,22 - 0,57 μ. Proprietăţile chimice sînt puţin deosebite de ale sulfului obişnuit; este mai puternic reducător, se coagulează sub influenţa electroliţilor, se oxidează lent în aer.

Proprietăţile chimice

La temperatură obişnuită este mai puţin reactiv decît oxigenul. La încălzire se combină cu majoritatea elementelor cu excepţia $N_2$, Au şi Pt.

Reacţia cu nemetalele decurge la temperaturi nu prea ridicate (3 - 500°C). Cu hidrogenul se formează reacţie la

echilibru:

$$S + H_2 \underset{t>400^\circ}{\overset{3\text{-}400^\circ}{\rightleftharpoons}} SH_2$$

Cu halogenii se formează compuşii $SF_6$, $S_2Cl_2$, $S_2Br_2$.

Sulful arde în oxigen (280°C) sau în aer (360°C) cu formare de $SO_2$. Se combină de asemenea şi cu alte nemetale formînd sulfuri ca: $CS_2$, $P_4S_{10}$, $As_4S_6$, $Sb_2S_3$, $Bi_2S_3$ etc.

Reacţia cu metalele are loc destul de uşor. Metalele alcaline, Cu, Ag, Hg se combină cu sulful la rece, iar Zn, Mg, Al, Fe se combină la încălzire.

Cu apa sulful reacţionează doar la temperaturi peste 100°C

$$3S + 2H_2O \rightleftharpoons 2SH_2 + SO_2$$

Cu hidroxizii alcalini sulful disproporţionează, reacţia putînd fi scrisă în două etape:

$$3S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O;\quad Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

adăci reacţia globală este:

$$4S + 6NaOH = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Cu acizii concentraţi şi oxidanţi reacţionează la fierbere:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O$$

$$2HNO_3 + S = H_2SO_4 + 2NO$$

Din punct de vedere oxido-reducător sulful este mai puternic reducător şi slab oxidant. Ca oxidant reacţionează doar cu reducătorii puternici (metale, HI)

$$2HI + S = I_2 + SH_2$$

12.3.1.5. Acţiunea fiziologică a sulfului

Sulful are acţiune otrăvitoare asupra organismului cînd este îngerat în cantităţi mari (20 -30 g); produce dureri de cap, de stomac, inflamarea mucoaselor, scleroză pulmonară.

12.3.1.6. Domenii de utilizare

Sulful este folosit la obţinerea multor combinaţii: $CS_2$, $SO_2$ coloranţi organici, substanţe fungicide, pulberii fără fum, paste de chibrituri, medicamente etc. Se foloseşte la vulcanizarea cauciucului.

12.3.2. Compuşii sulfului la starea de oxidare -II

La această stare de oxidare sulful prezintă combinaţii cu hidrogenul şi metalele: hidrogenul sulfurat, sulfurile, polisulfanii şi polisulfurile.

12.3.2.1. Hidrogenul sulfurat $H_2S$

Istoric. Hidrogenul sulfurat a fost descoperit de G.F. Rouelle în anul 1773; în anul 1777 C.W.Scheele l-a preparat în stare pură, iar în anul 1798 C.L.Berthollet i-a determinat compoziţia şi proprietăţile.

Stare naturală. In natură $H_2S$ se găseşte în gazele vulcanice ,în apele minerale sulfuroase, în zăcămintele de petrol, în gazele naturale.

Metode de obţinere

Hidrogenul sulfurat nu se poate obţine din elemente căci reacţia este reversibilă şi slab exotermă:

$$S + H_2 \rightleftharpoons SH_2 \quad \Delta H = -4,8 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

La 400° echilibrul este puţin deplasat spre dreapta, dar la 500° el se deplasează spre stînga, $H_2S$ descompunîndu-se în elemente.

Metoda obişnuită de preparare a $H_2S$ e tratarea sulfurilor metalice cu acid clorhidric:

$$FeS + {}_2HCl = FeCl_2 + H_2S$$

$$CaS + 2HCl = CaCl_2 + H_2S$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 2SH_2$$

Nu se pot folosi alţi acizi ($HNO_3$, $H_2SO_4$) cu caracter oxidant căci $H_2S$ format reacţionează cu acidul:

$$H_2S + H_2SO_4 = S + SO_2 + {}_2H_2O$$

Proprietăţile hidrogenului sulfurat

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, cu miros neplăcut şi specific, mai greu decît aerul, $d = 1,54 g/l$, p.f. = = - 60,35°C, p.t. = - 85,5°C. Este destul de solubil în apă, 1 litru apă solvă la 0°C 4,6 l $H_2S$, iar la 20°C 2,6 $H_2S$.

Molecula de $H_2S$ este diamagnetică şi are structură unghiulară; $\widehat{HSH} = 92°,2'$ fapt ce dovedeşte că legăturile H-S se realizează cu ajutorul orbitalilor p de la atomii de S.

La încălzire (400°C) $H_2S$ începe să disocieze în elemente, iar la 1200°C disocierea este în proporţie de 44%. De asemenea este descompus în elemente de razele X,UV, de ultrasunete.

In apă, hidrogenul sulfurat se comportă ca un acid diprotic, slab, disociind în două trepte:

$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^-$ $K_1 = 9.10^{-8}$

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-}$ $K_2 = 4.10^{-13}$

Hidrogenul sulfurat arde în aer, formînd, în funcţie de antitatea de oxigen, sulf sau dioxid de sulf, temperatura de aprindere fiind de 220 - 235°C:

$2SH_2 + O_2 = {}_2S + 2H_2O$ ; $2SH_2 + 3O_2 = {}_2SO_2 + 2H_2O$

Chiar la rece, în aer se oxidează lent la sulf.

Reacţionează cu metalele (cu excepţia Au şi Pt) formînd sulfuri:

$Zn + H_2S = ZnS + H_2$ ; $Sn + H_2S = SnS + H_2$

Fiind un agent reducător reacţionează cu toate combinaţiile oxidante:

$H_2S + {}_2HNO_3 = S + 2NO_2 + 2H_2O$

$H_2S + H_2O_2 = S + 2H_2O$

${}_2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2S = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5S + 8H_2O$

Potenţialul redox al sistemului $S/S^{2-}$ este $E^0 = -0,471$ şi comparînd cu valorile potenţialelor redox ale altor sisteme (tabel 7.2) se înţelege caracterul sau puternic reducător.

Sulfuri

Hidrogenul sulfurat fiind un acid diprotic formează două serii de sulfuri: acide şi neutre.

Sulfurile se pot obţine prin mai multe metode:

- din elemente: $Zn + S = ZnS$; $Fe + S = FeS$
- reducerea sulfaţilor cu cărbune:

$Na_2SO_4 + {}_2C = Na_2S + 2CO_2$

$CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$

- din soluţii de săruri şi $H_2S$:

$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$ ( în mediu de HCl)

$FeSO_4 + (NH_4)_2S = FeS + (NH_4)_2SO_4$

Unele sulfuri precipită în mediu acid ($Pb^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Hg^{2+}$), iar altele în mediu amoniacal ($Fe^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Ca^{2+}$).

Toate sulfurile acide sînt solubile în apă.

Sulfurile metalelor alcaline sînt solubile în apă suferind hidroliză alcalină:

$Na_2S + H_2O \rightleftharpoons NaHS + NaOH$

Sulfurile metalelor alcalino- pămîntoase sînt insolubile în apă hidrolizînd şi ele:

$$2CaS + H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$$

La fierbere sulfura acidă se descompune:

$$Ca(HS)_2 + 2H_2O = 2SH_2 + Ca(OH)_2$$

Sulfurile de aluminiu şi crom suferă în apă hidroliză totală, de aceea nu se pot obţine din săruri cu $H_2S$:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3SH_2$$

$$Ca_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3SH_2$$

Majoritatea sulfurilor sînt colorate: negru (CuS, PbS, NiS, CoS, HgS), galben (CdS, $As_2S_3$), portocaliu ($Sb_2S_3$), brun (SnS), roz (MnS), alb (ZnS). Legătura E - S este mai covalentă decît legătura E - O. Metalele alcaline şi alcalino- pămîntoase formează sulfuri ionice, iar restul metalelor formează sulfuri cu caracter parţial ionic, parţial covalent.

12.3.2.2. Sulfani - Polisulfuri

$$H_2S_n \qquad M^I_2S_n$$

Sulfanii se obţin din soluţii concentrate de polisulfuri tratate la rece cu HCl concentrat şi în exces; se separă un ulei rău mirositor, greu, care conţine amestec de polisulfani.

Polisulfanii au culori variabile de la galben la brun în funcţie de valoarea lui n . Sînt nestabili, descompunîndu-se cu separare de sulf:

$$H_2S_n = H_2S_{n-1} + S \text{ pînă la } H_2S_n = H_2S + (n-1)S$$

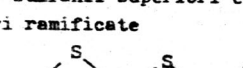
Reacţia de descompunere este accelerată de aer, lumină, căldură, diverşi agenţi oxidanţi.

Sulfanii sînt insolubili în apă, formînd cu aceasta o soluţie lăptoasă.

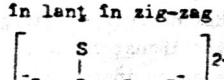
Pînă în prezent se cunosc polisulfanii cu n=2...8.

Structura $H_2S_2$ este asemănătoare moleculei $H_2O_2$ cu $\widehat{HSS}$ = 107,8°, sulful fiind deci tetraedric hibridizat.

Sulfanii superiori cu structuri în lanţ în zig-zag sau structuri ramificate



$\widehat{SSS} = 105°$



Polisulfurile sînt sărurile sulfanilor. Ele se obţin prin fierbere soluţiilor de sulfuri cu sulf elementar:

$$Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n$$

Polisulfurile au culoare galbenă pînă la roşu, culoarea intensificîndu-se odată cu mărirea lui n. Polisulfurile cu n=1-4

sînt mai stabile decît cele superioare, care eliberează sulful chiar la extracţie cu $CS_2$. Tratate cu acizi, polisulfurile depun sulful:

$$Na_2S_n + 2HCl = 2NaCl + (n-1)S + SH_2$$

Polisulfurile hidrolizează mai puţin decît sulfurile.

Acţiunea fiziologică a $H_2S$ şi a polisulfurilor

Hidrogenul sulfurat este un compus extrem de toxic, irită mucoasele, produce tulburări pulmonare, digestive, cardiace, iar în cantităţi mari produce paralizii, şi chiar moarte.

Polisulfanii au de asemenea acţiune iritantă asupra pielii, mucoaselor.

Domenii de utilizare

Hidrogenul sulfurat se utilizează în chimia analitică şi în sinteza anorganică. Sulfurile metalice naturale se folosesc pe scară largă în obţinerea metalelor(Fe,Pb,Zn,Cd,Cu) sau a diferiţilor compuşi ($SO_2$,$H_2SO_4$).

Sulfurile metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase, avînd acţiune depilatoare, se utilizează în industria pielăriei, cosmetică. De asemenea, ca şi polisulfurile, sînt folosite ca agenţi fungicizi , precum şi la sinteza unor tipuri de cauciuc.

12.3.3. Compuşii sulfului la starea de oxidare + IV

La această stare de oxidare sulful formează oxid ($SO_2$), oxoacid ($H_2SO_3$) şi sărurile corespunzătoare.

12.3.3.1. Dioxidul de sulf - $SO_2$

Istoric

Acţiunea desinfectantă şi decolorantă a fumului produs de arderea sulfului era cunoscută cu 2000 ani î.e.n. In anul 1775 A.L.Lavoisier i-a determinat compoziţia.

Stare naturală

Dioxidul de sulf se găseşte în regiunile vulcanice şi în jurul oraşelor industriale.

Metode de obţinere

Obţinerea industrială a $SO_2$

In industrie, dioxidul de sulf se obţine prin arderea sulfului sau a diverselor sulfuri. Obţinerea lui prezintă importanţă, căci reprezintă prima etapă de obţinere a $H_2SO_4$:

$$S + O_2 = SO_2 \quad \Delta H = -70,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$$

$$2ZnS + 3O_2 \rightleftarrows 2ZnO + 2SO_2$$

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \qquad (690\text{-}700^{\circ}C)$$

Prăjirea piritei se face în cuptoare cu pat fluidizat. Printr-un strat de pirită fin pulverizat, se suflă un curent de aer ce menţine pulberea în suspensie, care se comportă ca un lichid. Se încălzeşte la 350°-400°C, ca apoi temperatura să se ridice datorită căldurii degajate din reacţie. In cuptor există mai multe polițe aşezate oblic, în aşa fel că pirita circulă se sus în jos, iar gazul de ardere în sens contrar. Pe la partea inferioară a cuptorului se colectează $Fe_2O_3$, iar pe la partea superioară se degajă $SO_2$, care merge la oxidare ($SO_3$) în vederea obţinerii $H_2SO_4$.

Obţinerea în laborator a $SO_2$

In laborator, dioxidul de sulf se obţine prin tratarea sulfiţilor cu acid sulfuric concentrat;

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + H_2O + SO_2$$

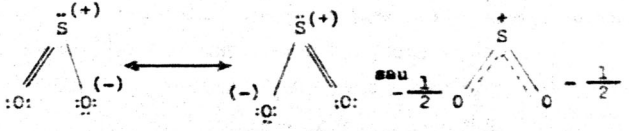
Se mai poate obţine prin reducerea $H_2SO_4$ concentrat cu C, S, Hg, Cu:

$$2H_2SO_4 + S = 3SO_2 + 2H_2O \; ; \; Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Proprietăţile dioxidului de sulf

Acesta este un gaz incolor, cu miros înţepător şi înnecăcios, p.f.= -10°E, p.t.=-73°C, d = 2,93 g/l, deci este mai greu caaerul. Este solubil în apă, 1l apă dizolvînd la 20° 39,4 l $SO_2$. Se lichefiază uşor prin comprimare la 4-6 atm.

Structura moleculei este unghiulară, legătura S - O = 1,43A°, iar $\widehat{OSO}$ = 119,5°, deci sulful este trigonal hibridizat; se admit două forme canonice în rezonanţă:




In stare lichidă, dioxidul de sulf prezintă conductibilitate electrică, fapt care face să se admită disocierea:

$$2SO_2 \rightleftarrows SO_3^{2-} + SO^{2+}$$

$SO_2$ lichid dizolvă unele halogenuri, metalice; hidrocarburile aromatice se dizolvă în $SO_2$ lichid, pe cînd cele alifatice sînt insolubile, fapt care permite separarea lor în industria petrolului.

Dioxidul de sulf gazos disociază termic doar la 2000°C:

$$3SO_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + S$$

Este oxidat catalitic ($V_2O_5$) de oxigen la 450-500°C

$$3SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3;\ \Delta H = -23Kcal.mol^{-1}$$

Este redus de $H_2$, $H_2S$, CO

$$SO_2 + 2H_2 = S + 2H_2O \quad (500^oC)$$

$$SO_2 + 2CO = S + 2CO_2 \quad (1000 - 1200^oC)$$

Deoarece sulful din $SO_2$ este la o treaptă intermediară de oxidare, se comportă şi ca oxidant şi ca reducător:

ca reducător: $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$

ca oxidant : $SO_2 + 2H_2S = 3S + 2H_2O$

12 3.3.2. Acidul sulfuros $H_2SO_3$. Sulfiţi.

La dizolvarea în apă a $SO_2$ are loc nu numai un proces fizic de dizolvare, ci şi unul chimic de combinare:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Cantitatea cea mai mare de $SO_2$ se află dizolvată fizic în apă. Acidul sulfuros nu se poate separa din soluţie, căci la încălzirea sau chiar conservarea acestora se degajă continuu $SO_2$. Soluţiile de acid sulfuros au caracter acid, acesta fiind un acid diprotic; de tărie mijlocie în prima treaptă de disociere:

$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + H_3O^+ \quad K_1 = 1,74.10^{-2}$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+ \quad K_2 = 1.1.10^{-7}$$

Ca şi $SO_2$, $H_2SO_3$ are atît proprietăţi oxidante cît şi proprietăţi reducătoare, acestea din urmă fiind mai puternice:

$$Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2HCl + H_2SO_4$$

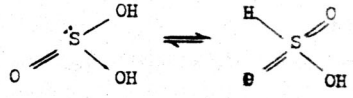
$$H_2O_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + H_2O$$

$$2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O$$

Soluţiile de $H_2SO_3$ disproporţionează:

$$4H_2SO_3 = H_2S + 3H_2SO_4$$

Structura ionului $SO_3^{2-}$ este piramidală. Datorită existenței a două categorii de derivați se indică pentru acest anion două forme tautomere (I în soluții diluate):



Sulfiții. Acidul sulfuros, fiind un acid diprotic, formează două serii de sulfiți: sulfiți acizi (bisulfiți), $M^{I}HSO_3$, și neutri $M^{II}SO_3$. Aceștia se obțin prin acțiunea $SO_2$ asupra soluțiilor de hidroxizi sau carbonați:

$NaOH + SO_2 + H_2O = NaHSO_3 + H_2O$ ; $Ca(OH)_2 + 2SO_2 = Ca(HSO_3)_2$;

$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$

neutri

Sulfiții și sulfiții acizi ai metalelor alcaline sînt săruri albe, solubile în apă, hidrolizabili. Sulfiții neutri formați de metalele alcalino-pămîntoase sînt insolubili în apă, pe cînd sulfiții acizi sînt solubili; și aceștia sufăr în apă hidroliză alcalină:

$Na_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaHSO_3 + NaOH$

La încălzire sulfiții neutri disproporționează:

$4\ Na_2SO_3 \rightleftharpoons Na_2S + 3Na_2SO_4$ (600°C)

Sulfiții acizi la încălzire se descompun în alt mod:

$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$

pirosulfit de sodiu

$Na_2S_2O_5 \rightleftharpoons Na_2SO_3 + SO_2$

Acțiunea oxido-reducătoare a sulfiților este bine explicată de valorile potențialelor redox.

$\mathcal{E}^{o}_{SO_4^{2-}/\,SO_3^{2-}} = +0,33\ V$ și $\mathcal{E}^{o}_{SO_3^{2-}/\,S} = +0,45\ V$

Ei au acțiune mai puternic reducătoare decît oxidantă și reacțiile se pot petrece în mediu acid, neutru și alcalin.

Acțiunea reducătoare se ilustrează în reacțiile:

$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5Na_2SO_3 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O$

$E^{o}_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1,52\ V$ (h')

$$2KMnO_4 + H_2O + 3Na_2SO_3 = 2MnO_2 + 3Na_2SO_4 + 2KOH$$

$$2KMnO_4 + KOH + Na_2SO_3 = 2K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Acţiunea oxidantă este ilustrată de:

$$6FeSO_4 + H_2SO_4 + 3Na_2SO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2S + H_2O \qquad \mathcal{E}^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0{,}77V$$

$$6SnCl_2 + 8HCl + 2H_2SO_3 = 5SnCl_4 + SnS_2 + 6H_2O$$

Acţiune fiziologică

Dioxidul de sulf începînd cu concentraţia de 20 ppm produce tusea, irită ochii, iar în cantităţi mai mari irită mucoasele, căile respiratorii. Cu vaporii de apă din atmosferă se transformă în $H_2SO_3$, care se oxidează lent la $H_2SO_4$ prin care are acţiune distrugătoare asupra vegetaţiei.

Domenii de utilizare

$SO_2$ se foloseşte la obţinerea $H_2SO_4$. Atît el, cît şi $H_2SO_3$ sînt folosiţi ca agenţi decoloranţi (industria textilă, zahărului, hîrtiei), dezinfectanţi (industria alimentară). Sulfiţii sînt de asemenea folosiţi pe scară largă ca agenţi antiseptici, decolorabţi, de reducere.

12.3.4. Compuşii sulfului la starea de oxidare + VI

Sulful formează la această stare de oxidare numeroşi compuşi: $SO_2$, $H_2SO_4$, acizi peroxosulfurici, acizi politionici etc.

12.3.4.1. Trioxidul de sulf - $SO_3$

Prepararea trioxidului de sulf pe cale industrială reprezintă una din etapele importante în obţinerea acidului sulfuric. El se obţine prin oxidarea catalitică a dioxidului de sulf la 425-500°C în prezenţa $V_2O_5$ sau a Pt fin divizate:

$$SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3 \qquad \Delta H = -23 \text{ Kcal/mol.}$$

In laborator, $SO_3$ se obţine prin mai multe metode:

- deshidratarea $H_2SO_4$ cu $P_2O_5$ :

$$H_2SO_4 + P_2O_5 = SO_3 + 2HPO_3$$

- calcinarea sulfatului feric (la 700°C) sau a sulfaţilor acizi ( la 500°C)

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_3$$

$$2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$$

$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$$

Proprietățile $SO_3$

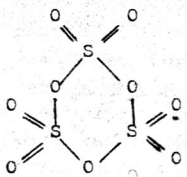
Trioxidul de sulf se prezintă ca un solid alb, ce prezintă trei forme alotropice: $\alpha$, $\beta$ și $\gamma$ :

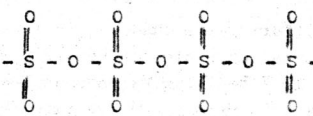
- $\gamma SO_3$, cu aspectul ghieții are p.t. = + 16,8°C, cu structură ciclică trimeră și se obține prin solidificarea trioxidului de sulf topit;

- $\beta SO_3$, cu aspectul de asbest, cu p.t.= 35,5°C, cu structură catenară polimeră, $(SO_3)_n$; se obține din forma $\gamma$ prin transformarea lentă în prezența urmelor de apă;

- $\alpha SO_3$, formă fibroasă , cu p.t.=62,6°C, ce se obține prin distilarea în vid a formei $\gamma SO_3$ anhidre și condensarea vaporilor la - 180°C.

Transformarea $\alpha SO_3 \longrightarrow \beta SO_3 \longrightarrow \gamma SO_3$ este ireversibilă. În stare topită și în stare solidă $SO_3$ se găsește polimerizat, pe cînd în stare de vapori (p.f. = 44,52°C) molecula este monomeră





$\gamma (SO_3)_3$ $\beta (SO_3)_n$

Pentru monomer sînt indicate mai multe tipuri de structuri :

a-ostructură ce conține o legătură $\pi_{(pp)}$ și două legături $\pi_{(pd)}$

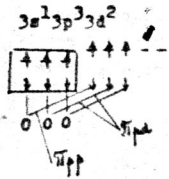
b- trei structuri limită echivalente

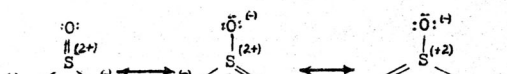
structura a

legătura S-O 1,43 Å

O S O 120°

S- $sp^2$ hibridizat





Structuri b

Trioxidul de sulf este foarte avid de apă, în prezenţa acesteia formînd o ceaţă ce se dizolvă greu. Ceaţa conţine nu numai $SO_3$ ci si picături de $H_2SO_4$ format prin reacţia cu apa . $SO_3$ se dizolvă bine în soluţie de $H_2SO_4$; cu acid sulfuric concentrat formează <u>oleumul</u> ( $H_2SO_4$ conc. + 25-45% $SO_3$)

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 \qquad \Delta H = -37$ Kcal/mol

Trioxidul de sulf este foarte reactiv, puternic oxidant Atacă la cald majoritatea metalelor , reacţionează cu oxizii bazici, cu unele halogenuri: $BaO + SO_3 = BaSO_4 \quad \Delta H = -120$ Kcal/mol

$2\ NaCl + 2\ SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + Cl_2$

Faţă de substanţele organice $SO_3$ acţionează ca agent oxidant, sulfonant sau carbonizant:

$C_6H_6 + SO_3 \longrightarrow C_6H_5SO_3H$

Incălzit la 450° C se descompune: $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2O_2$

12 3.4.2. <u>Acidul sulfuric.</u>

<u>Istoric</u>.

Acidul sulfuric este cunoscut de foarte mult timp. In secolul XIII Albert cel Mare discuta despre <u>uleiul de vitriol roman</u> iar în secolul XV Basilius Valentinus l-a obţinut prin încălzirea sulfului cu $KNO_3$. Prima uzină de oxidare a $SO_2$ a fost construită de Ward în 1970. Procedeul camerelor de plumb a fost introdus de RoebucK în 1746 iar procedeul prin contact în 1896 de R. Knietsch.

<u>Metode industriale de obţinere a $H_2SO_4$.</u>

Industrial, acidul sulfiric se obţine prin două metode: procedeul camerelor de plumb şi procedeul prin contact. Oricare ar fi procedeul folosit obţinerea $H_2SO_4$ se realizează în 3 etape:

a. obţinerea $SO_2$,

b. oxidarea $SO_2$ la $SO_3$,

c. absorbţia $SO_3$ şi obţinerea $H_2SO_4$.

a. Obtinerea dioxidului de sulf.

Dioxidul de sulf se obţine fie prin arderea sulfului, fie prin prăjirea sulfurilor ($FeS_2$, ZnS, PbS)

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 + 8\ SO_2 \qquad \Delta H = -\ 81{,}5\ Kcal/mol$$

Arderea piritei se face în cuptoare cu pat fluidizat la 700°C. Pe la partea superioară a cuptorului se degajă $SO_2$ iar pe la partea inferioară se colectează cenuşa de pirită ( $Fe_2O_3$ amestecat cu $Al_2O_3$, CuO, ZnO, $SiO_2$) utilizată la obţinerea fontei în furnale. Gazele sulfuroase trec în instalaţii de desprăfuire, uscare şi apoi la oxidare.

b. Obtinerea trioxidului de sulf.

Oxidarea $SO_2$ la $SO_3$ se realizează fie catalitic fie cu ajutorul oxizilor de azot.

Oxidarea catalitică a $SO_2$. ( fig. 12.5. )

$$2\ SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\ SO_3 \qquad \Delta H = -23\ Kcal/mol$$

Reacţia de oxidare este exotermă şi se petrece cu micşorare de volum ; mărirea presiunii şi coborîrea temperaturii favorizează deci deplasarea echilibrului către formare de $SO_3$. La temperaturi joase viteza de reacţie este mică, iar la temperaturi mai mari de 420°C $SO_3$ disociază. Pentru mărirea vitezei de reacţie se folosesc catalizatori: sită de Pt, $V_2O_5$ (10%) amestecat cu $K_2O$ şi BaO (activatori) cu $Al_2O_3$ (stabilizator) şi cu $SiO_2$ (suport). In procesul de oxidare catalitică s-au pus în evidenţă echilibrele:

$$V_2O_5 + SO_2 \rightleftharpoons V_2O_4 + SO_3 \quad ; \quad V_2O_4 + 1/2\,O_2 \longrightarrow V_2O_5$$

Se lucrează la 450-500°C cu randament de 96%

Oxidarea $SO_2$ cu oxizi de azot (procedeul camerelor de plumb).

In acest procedeu, oxidarea se realizează cu amestec de oxizi de azot ce joacă rol de transportori ai oxigenului din aer. Instalaţia industrială conţine un turn Glover, trei camere de plumb şi un turn Gay-Lussac. In turnul Glover are loc descompunerea nitrozei ce este adusă din turnul Gay-Lussac. Nitroza constă dintr-o soluţie de oxizi de azot în $H_2SO_4$

$$2NOHSO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2\ H_2SO_4 + NO + NO_2$$

Oxizii de azot oxidează $SO_2$ după reacţiile:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 \quad ; \quad NO + NO_2 + H_2O = 2\ HNO_2$$

$$H_2SO_3 + 2\ HNO_2 = H_2SO_4 + 2\ NO + H_2O$$

Pe la partea inferioară a turnului Glover curge $H_2SO_4$ de turn cu conc. 75-78%.

Gazele ce mai conţin $SO_2$, NO şi $NO_2$ trec în camerele de plumb în care se introduce apă sub formă de ploaie:

$NO+1/2O_2=NO_2$ ; $SO_2+NO_2+H_2O = H_2SO_4+NO$

Pe la partea inferioară a camerelor de plumb curge acid de camere cu 60-70 % $H_2SO_4$.

Gazele ce conţin numai oxizi de azot sînt trecute, pe la partea inferioară, în turnul Gay-Lussac în care sînt stropite cu $H_2SO_4$ (adus din turnul Glover). Are loc formarea nitrozei:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\ NOHSO_4 + H_2O$$

Practic, formarea nitrozei şi denitrarea ei conduce la obţinerea $H_2SO_4$ ,agenţii de oxidare fiind amestecul de NO şi $NO_2$ . In acest tip de instalaţie se obţin două categorii de acid : acid de turn de 75-76 % $H_2SO_4$ şi acid de cameră de 65 %. Instalaţia cu camere de plumb prezintă dezavantajul că se obţine $H_2SO_4$ de concentraţii mici ,capacitate de producţie scăzută, consumarea a mari cantităţi de plumb pentru instalaţii. In prezent oxidarea $SO_2$ la $SO_3$ se face catalitic -procedeul prin contact.

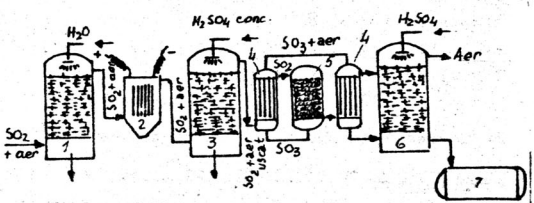



Fig. 12.5. Schema instalaţiei de obţinere a $H_2SO_4$

## Absorbţia trioxidului de sulf.

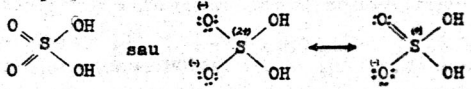
Această etapă este caracteristică procedeului prin contact. Din soba de contact gazele ies cu 2-5% $SO_2$ şi temperatura egală cu 435°C ; ele sînt trecute la răcire (200°C) şi apoi în coloane de absorbţie în care circulă în contracurent $H_2SO_4$ 98%. $SO_3$ se absoarbe şi se obţine oleumul ce conţine 25-45% $SO_3$. Absorbţia $SO_3$ nu se poate face direct în apă căci datorită căldurii mari de dizolvare a $SO_3$ se formează cu apa o ceaţă de $H_2SO_4$ greu de condensat.

La noi în ţară se obţine acid sulfuric prin procedeul prin contact la Valea Călugărească, Năvodari, Turnu Măgurele, Victoria, Copşa Mică.

Proprietăţile acidului sulfuric.

Acidul sulfuric pur este un lichid incolor, fără miros, vîscos, cu p.t egal 10,36 °C. Cu apa formează un amestec azeotropic ce conţine 98,2% $H_2SO_4$ cu p.f. = 338 °C şi densitate de 1,841. Acidul sulfuric se amestecă cu apa în orice proporţie, procesul de dizolvare fiind însoţit de degajare mare de căldură ( $\Delta H = -20,42$ Kcal/mol ).

Structura acidului sulfuric este tetraedrică cu două legături $\pi_{(pd)}$




Din punct de vedere chimic, $H_2SO_4$ îndeplineşte mai multe funcţii principale: deshidratant, funcţie acidă, oxidant, sulfonant.

Datorită presiunii mici de vapori acidul sulfuric conc. ($H_2SO_4$ 80% are pres. de vapori aprox. 1mm Hg ) este foarte avid de apă; deshidratează cristalohidraţii ($CuSO_4.5H_2O$, $NiSO_4.7H_2O$) usucă gazele, carbonizează substanţele organice.

Este un acid tare, diprotic, disociind în două trepte:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+ \quad ; \quad HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$$

Conductibilitatea electrică a $H_2SO_4$ este maximă la conc. de 30% ; acidul pur prezintă conductibilitate mică explicată prin procesul de autoionizare.

$$2\ H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

Acidul sulfuric are acţiune oxidantă numai cînd este concentrat şi la cald. La rece şi diluat nu este oxidant; reacţionează numai cu metalele aflate înaintea hidrogenului în seria activităţii chimice :

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2 \quad ; \quad Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$$

Acidul sulfuric concentrat reacţionează la cald cu nemetalele şi cu metalele

$$H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O \quad ; \quad 2H_2SO_4 + S = 3\ SO_2 + 2\ H_2O$$

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O \quad ; \quad 5H_2SO_4 + 4Zn = 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$$

Fierul este atacat de $H_2SO_4$ cu conc. mai mică de 80% iar plumbul de acidul mai concentrat de 60%.

Acţiunea sulfonantă se manifestă asupra multor derivaţi aromatici : $C_6H_6 + HO-SO_3H \longrightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$

Sulfaţi.

Acidul sulfuric fiind un acid diprotic formează două serii de sulfaţi: sulfaţi acizi şi sulfaţi neutri.

Sulfaţii acizi se obţin tratînd sulfaţii neutri cu $H_2SO_4$

$$Na_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\ NaHSO_4$$

Sulfaţii neutri se obţin în urma acţiunii $H_2SO_4$ asupra metalelor, oxizilor, hidroxizilor sau a sărurilor acizilor volatili:

$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ ; $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$

$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$ ; $2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

Sulfaţii se mai pot obţine şi prin oxidarea sulfurilor:

$$PbS + 2\ O_2 = PbSO_4$$

Sulfaţii sînt săruri solide, uneori cristalizate cu molecule de apă de cristalizare: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Sulfatul de potasiu şi sulfaţii greu solubili nu prezintă cristalohidraţi: $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, etc.

Tipuri de sulfaţi: După tipul de reţea cristalină se cunosc trei tipuri (serii izomorfe ) de sulfaţi:

- **vitrioli**, cristalizaţi cu şapte molecule de apă - $M^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$ în care $M^{II}$ = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn.

- **sohoniţi**, ce sînt sulfaţi dubli cristalizaţi cu şase molecule de apă: $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Magneziul poate fi înlocuit de către Cu, Fe, Zn, iar potasiul de către Na, Rb.

- **alaunii**, ce sînt sulfaţi dubli cristalizaţi cu 24 molecule de apă : $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ cu $M^I$ = Na, K, Rb, Cs, Tl, $NH_4^+$ şi $M^{III}$ = Al, V, Cr, Mn, Fe, Ni.

Comportarea la încălzire a sulfaţilor. Sulfaţii acizi la încălzire se descompun trecînd în pirosulfaţi:

$$2\ NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O \quad - \ 200^oC$$

Sulfaţii acizi, precum şi pirosulfaţii, încălziţi la 500°C eliberează $SO_3$, care permite solubilizarea unor compuşi greu solubili

$$Al_2O_3 + 3\ Na_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2SO_4$$

$$Cr_2O_3 + 6\ KHSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O$$

Sulfaţii neutri se descompun la încălzire în oxizi cu excepţia sulfaţilor alcalini ce se topesc fără descompunere(p.t. $Na_2SO_4$= 897°C , p.t.$K_2SO_4$= 1074°C ) : $BaSO_4 = BaO+SO_2+1/2O_2$

$Fe_2(SO_4)_2 = Fe_2O_3+3SO_3$ (700°C) ; $2FeSO_4=Fe_2O_3+SO_2+SO_3$(650°C)

Acţiunea reducătorilor asupra sulfaţilor conduce la formare de sulfuri:

$Na_2SO_4+4H_2=Na_2S+4H_2O$ ; $BaSO_4+ 4C = BaS + 4CO$

Domenii de utilizare .

Acidul sulfuric are multiple utilizări : obţinerea îngrăşămintelor,rafinarea petrolului,a uleiurilor minerale şi a grăsimilor,obţinerea coloranţilor,a medicamentelor,explozivilor,sărurilor.Se foloseşte deasemenea la fabricarea HCl,$HNO_3$;în amestec cu $HNO_3$ se utilizează ca amestec sulfonitric.

12.3.5. Acizii peroxosulfurici.

Sulful formează doi acizi ce conţin în molecula lor o legătură peroxidică : $H_2SO_5$ - acidul monoperoxo monosulfuric şi $H_2S_2O_8$ - acidul monoperoxodisulfuric.

$H_2SO_5$- acidul peroxomonosulfuric (acidul lui Caro) se obţine din acţiunea $H_2O_2$ asupra $SO_3$ sau a $ClSO_2OH$

$SO_3+H_2O_2 = H_2SO_5$ ; $O_2S\langle^{Cl}_{OH} + H_2O_2 = O_2S\langle^{O-OH}_{OH} + HCl$

Acidul monoperoxomonosulfuric este un compus cristalin cu p.t.=45°C,higroscopic ,solubil în alcool etilic,eter dietilic; cu apa hidrolizează eliberînd apă oxigenată

$$H_2SO_5 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2O_2$$

Este un acid tare în prima treaptă de disociere şi are caracter puternic oxidant :

$$H_2SO_5 + 2KI = I_2 + K_2SO_4 + H_2O$$

Peroxosulfaţii sînt săruri solide cu caracter oxidant.

$H_2S_2O_8$- acidul peroxodisulfuric se obţine din acid clorsulfonic şi apă oxigenată sau prin electroliza $H_2SO_4$:

$SO_2Cl(OH) + H_2O_2 = SO_2(OOH)(OH) + HCl$

$SO_2(OOH)(OH) + SO_2(OH)Cl = H_2S_2O_8 + HCl$

Electrolitic,$H_2S_2O_8$ se obţine în celule cu electrozi de Pt lucioasă ,la densitate de curent de 5-10 $A/cm^2$ ,la 30°C şi $H_2SO_4$ 50%; la această concentraţie ionii predominanţi sînt $HSO_4^-$ care se descarcă :

$2\ HSO_4^- + 2e^- = 2HSO_4$ ; $2HSO_4 = H_2S_2O_8$

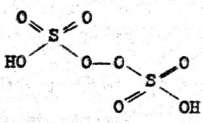
Acidul se prezintă sub formă de cristale albe cu p.t.=65°C,

higroscopice, ce se descompun ușor peste punctul de topire:

$$H_2S_2O_8 = H_2SO_4 + SO_3 + 1/2\ O_2$$

Structura acidului este :

legăt. O–O = 1,46 Å
legăt. S–O = 1,50 Å
unghiul SOO = 128°



In stare anhidră $H_2S_2O_8$ este mult mai stabil. In prezența apei eliberează $O_2$ : $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_5 + H_2SO_4$

$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$ ; $H_2O_2 = H_2O + 1/2\ O_2$

Datorită prezenței legăturii peroxidice, $H_2S_2O_8$ are acțiune oxidantă. Peroxosulfații sînt mai stabili decît acidul; la cald se descompun cu degajare de oxigen:

$$2\ K_2S_2O_8 = 2\ K_2SO_4 + 2\ SO_3 + O_2$$

Peroxosulfații au caracter mai slab oxidant decît $H_2SO_5$ sau $H_2O_2$: $2MnSO_4 + 5(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2HMnO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 7H_2SO_4$

$Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2S_2O_8 + 7H_2O \xrightarrow{Ag^+} 2K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$

Peroxosulfații sînt folosiți ca agenți de albire, dezodorizanți în industria alimentară, textilă, a săpunurilor.

12.3.6. Acidul tiosulfuric și sărurile sale.

Acidul tiosulfuric–$H_2S_2O_3$ se obține prin acidularea sărurilor sale : $Na_2S_2O_3 + 2\ HCl = H_2S_2O_3 + 2\ NaCl$

Este foarte nestabil și se descompune fie eliberînd sulf, fie trecînd în acizi politionici . Sărurile sale, tiosulfații, sînt stabile și folosite ca agenți de reducere. Tiosulfații se obțin prin încălzirea sulfiților cu sulf, sau din sulfuri și $SO_2$: $Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$ ; $2M_2S + 3SO_2 = 2M_2S_2O_3 + S$

Tiosulfatul de sodiu– $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ – este o sare albă, stabilă, solubilă în apă, cu caracter reducător. Gradul de oxidare depinde de natura oxidantului: clorul îl oxidează la sulfat pe cînd iodul îl oxidează la tetrationat :

$$Na_2S_2O_3 + 4\ Cl_2 + 5\ H_2O = 2\ NaHSO_4 + 8\ HCl$$

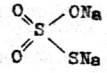
$$Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaI$$

$+H_2O = 3Na_2SO_4 + 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2\ KOH$

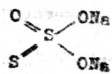
...re tiosulfaţii disproporţionează:

$4\ Na_2S_2O_3 = 3\ Na_2SO_4 + Na_2S_5$ ( 200°C )

Pentru tiosulfaţi se indică două structuri ,structura II fiind mai plauzibilă



II



I

Tiosulfatul de sodiu este utilizat în tehnica fotografică(ca fixator pentru dizolvarea AgCl,AgBr) în chimia analitică ,în industria textilă,în tăbăcărie.

12.3.7. Acizii politionici şi sărurile lor.

$H_2S_nO_6$ n= 2-6

Acizii politionici nu se obţin în stare liberă,căci sînt extrem de nestabili.Dacă se barbotează un curent de $SH_2$printr-o soluţie de $SO_2$,se obţine un amestec de acizi politionici în care predomină acizii pentationic şi haxationic.Soluţia este puternic acidă şi conţine şi sulf coloidal-licoarea Wackenroder.Acizii izolaţi se separă greu căci sînt nestabili şi se descompun:

$H_2S_nO_6 = H_2SO_4 + SO_2 + (n-2)S$

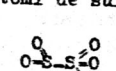
In 1957 M.Schmidt a preparat acizi superiori cu n=7-10 Politionaţii sînt mult mai stabili decît acizii corespunzători, ei putînd fi izolaţi şi studiaţi; se obţin în urma acţiunii $SO_2$ asupra oxizilor sau tiosulfaţilor:

$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$

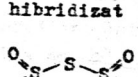
$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S$ ; $2K_2S_2O_3 + I_2 = K_2S_4O_6 + 2KI$

Soluţiile apoase de politionaţi se descompun la conservare sau încălzire.

Structura politinaţilor constă din tetraedre de $SO_3S$ unite prin colţuri.In politionaţii superiori există lanţuri de atomi de sulf $sp^3$ hibridizat

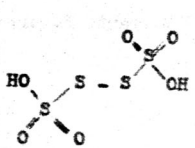


$H_2S_2O_6$



$H_2S_3O_6$

SSS=103°



$H_2S_4O_6$

SSS=103° ; OSO=111°

OSS=108°

e topire:

## BIBLIOGRAFIE


1. Gh.Marcu şi colab., - Chimie anorganică, Ed.Did.Ped., Bucureşti, 1981.
2. C.D.Neniţescu, - Chimie generală, Ed.Did.Ped., Bucureşti, 1985.
3. E.Beral, M.Zapan, - Chimie anorganică, Ed.Tehn.,Bucureşti,1977.
4. N.Calu, O.Vicol, - Chimie anorganică. Atomi. Legătura chimică. Litogr. I.P.I., 1980.
5. N.Calu, E.Saviuc, - Chimie anorganică. Nemetale. Lit.Univ. Iaşi, 1975.
6. C.Drăgulescu, E.Petrovici, - Introducere în chimia anorganică, modernă, Ed.Facla, Timişoara, 1973.
7. D.Negoiu, - Tratat de Chimie anorganică, vol.I,II, Ed.Tehn., Bucureşti, 1972.
8. L.Pauling, - Chimie generală, Ed.Stiinţ.,Bucureşti,1972.
9. A.Bâtcă, - Chimie anorganică modernă în întrebări şi răspunsuri, Ed.St.Enciclop., Bucureşti, 1981.
10. I.Cadariu, - Chimie fizică,vol.I,Ed.Tehn.,Bucureşti, 1967.
11. I.Szako, - Chimie fizică. Structura atomilor şi moleculelor.,Ed.Did.Ped.,Bucureşti,1973.
12. A.Luca, - Curs de chimie anorganică,vol I,II, Litograf. I.P.I., 1976.
13. G.Niac, - Chimie fizică,Ed.Did.Ped.,Bucureşti,1966.
14. N.K.Akhmetov, - Inorganic Chemistry, translated from the Russian by A.Rosinkin, Mir Publishers, Moscow, 1973.
15. F.A.Cotton, G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry , Interscience Publishers, New-York,1962.
16. P.J.Durrant, B.Durrant, Introduction to Advanced Inorganic Chemistry, Longmans Group Ltd., London, 1977.

Lei 24